Chem. 211 9c

LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

H. LIMPRICHT.

DRITTE ABTHEILUNG.

BRAUNSCHWEIG,
C. A. SCHWETSCHKE UND SOHN.
(M. BRUHN.)
1862.

§. 476. Hydrosalicylamid, Salicylimid, Salhydramid,
$\left.\begin{matrix}C_7H_5''' \\ C_7H_5''' \\ C_7H_5'''\end{matrix}\right\}N_2$ $\left.H_3\right\}O_3$. — Es bildet sich bei Einwirkung des Ammoniaks auf salicylige Säure. — Man versetzt die Lösung von 1 Vol. salicyliger Säure in 3 bis 4 Vol. Weingeist mit 1 Vol. wässrigem Ammoniak, worauf die Flüssigkeit erstarrt durch Ausscheidung gelbweisser, nadelförmiger Krystalle (salicyligsaures Ammonium); diese lösen sich von selbst nach 5 bis 10 Minuten wieder und nach weiteren 5 bis 10 Minuten trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von Hydrosalicylamid. — Hochgelbe, durchsichtige, vierseitige Säulen, die sich nicht in Wasser und in etwa 50 Th. heissem Weingeist lösen; die Lösung reagirt alkalisch. Starke Säuren zersetzen das Hydrosalicylamid in der Wärme in salicylige Säure und Ammoniak, ebenso soll kochende Kalilauge einwirken. Das mit Ammoniak übergossene Hydrosalicylamid absorbirt an der Luft Sauerstoff und zerfällt zu einem gelbgrünen Pulver; die mit überschüssigem Ammoniak vermischte weingeistige Lösung der salicyligen Säure färbt sich an der Luft schnell braun und hinterlässt beim Verdunsten einen schwarzen Körper mit glasigem Bruch (Ettling, Ann. 29, 309; 35, 261).

Das Hydrosalicylamid schmilzt bei 40° (bei 300° nach Ettling) liefert ein geringes krystallinisches Sublimat, entwickelt bei 120° deutlich Ammoniak und liefert über 200° ein öliges Destillat. Die längere Zeit auf 120° erhitzte Substanz bildet nach dem Erkalten eine glasige Masse, die ein hochgelbes Pulver bildet, löst sich zum Theil in kochendem Weingeist und setzt sich daraus in gelben, nicht krystallinischen Flocken wieder ab; von Säuren und Alkalien werden diese nicht zersetzt (Bode, Dissertation 1857).

Trocknes Chlorwasserstoffgas wird von Hydrosalicylamid absorbirt, damit eine grüne Verbindung von der Zusammensetzung $C_{21}H_{18}N_2O_3 + 3HCl$ bildend, die durch Wasser und Weingeist sogleich zersetzt wird (Bode). — Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die weingeistige Lösung des Hydrosalicylamids soll sich nach Cahours (Compt. rend. 25, 458) ein weisses Pulver von der Zusammensetzung C_7H_6SO abscheiden, welches Bode nicht bekommen konnte. Letzterer erhielt beim Vermischen der Lösung von 1 Th. salicyliger Säure in 4 Th. Weingeist mit Schwefelammonium und Erhitzen bis zum Kochen nach längerem Stehen hochgelbe Nadeln von Sulfohydrosalicylamid, $C_{21}H_{18}N_2SO_2$. Es löst sich leicht in Weingeist, nicht in Wasser und Aether, zerfliesst aber in diesem zu einem gelben Oel. Wasser trübt die weingeistige Lösung milchig und nach längerer Zeit setzt sich ein schmutzig rothes Harz ab. Alkalien zerlegen es in der Siedhitze und Säuren zersetzen es unter Schwefelwasserstoffentwickelung.

Hydrosalicylamid-Cuprammonium, $\left.\begin{matrix}(C_7H_5)_3\end{matrix}\right\}N_2$ $\left.Cu_2(NH_3Cu)\right\}O_3$. — Eine sehr verdünnte kalte Lösung von Hydrosalicylamid wird mit essigsaurem Cupram-

monium vermischt; es scheiden sich aus der smaragdgrünen Flüssigkeit Krystalle ab, die mit Weingeist gewaschen werden. — Leichte, dunkelgrüne, stark atlasglänzende Krystallblättchen, die in Wasser und Weingeist unlöslich sind, von verdünnten Säuren in der Kälte gelöst und durch Alkalien unverändert wieder gefällt werden, sich aber beim Erwärmen mit starken Säuren zersetzen. Beim Erhitzen liefern sie ein Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. — Eine dieser Kupferverbindung wie es scheint ähnliche Eisenverbindung entsteht, wenn man eine mit Ammoniak versetzte weingeistige Hydrosalicylamidlösung mit einer klaren ammoniakalischen Auflösung von Eisenchlorid und Weinsäure in Wasser vermischt. Die Flüssigkeit färbt sich blutroth und setzt einen flockigen, gelbrothen Niederschlag ab, der zusehends dunkler und körniger wird. Er löst sich theilweisse in Weingeist mit dunkel-blutrother Farbe, kalte verdünnte Salzsäure ändert ihn nicht, concentrirtere löst ihn in der Wärme. — Bleizucker bringt in der mit Ammoniak vermischten weingeistigen Hydrosalicylamidlösung einen gelben Niederschlag hervor (Ettling l. c.).

Chlorhydrosalicylamid, $\text{Є}_{21}H_{15}Cl_3N_2\Theta_3$. — Ueber chlorsalicylige Säure wird trocknes Ammoniakgas geleitet und das gebildete harzige Product so oft zerrieben und wieder mit Ammoniak behandelt, bis sich kein Wasser mehr bildet. — Aus heissem, wasserfreiem Weingeist oder Aether krystallisirt die Verbindung in gelben Krystallschuppen, die in Wasser unlöslich sind (Piria, Ann. 30, 172).

Bromhydrosalicylamid, $\text{Є}_{21}H_{15}Br_3N_2\Theta_3$, aus Ammoniak und bromsalicyliger Säure gewonnen, gleicht vollkommen der vorigen Verbindung (Piria l. c.).

Salicylanilid, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_5\Theta\\ \text{Є}_6H_5\\ H\end{matrix}\right\}N$ (Schischkoff, Ann. 104, 373). — Anilin wird mit dem gleichen Volum salicyliger Säure erhitzt und die beim Erkalten erstarrende Masse aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Schöne, hellgelbe Krystalle, die schon unter 100⁰ schmelzen, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol lösen.

§. 477. Cyansalicylige Säure, Cyanosalicyl (isomer mit Isatin), $\text{Є}_7H_5(\text{Є}N)\Theta_2$. — In wasserfreiem Alkohol gelöstes Bromcyan lässt man auf salicyligsaures Kalium einwirken; bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich bald Bromkalium ab und beim Verdunsten des Weingeistes krystallisiren gelbliche Schuppen des Cyanosalicyls, welches schwach basische Eigenschaften besitzt und sich mit den Säuren vereinigt (Cahours, Ann. 108, 312).

Acetosalicyl (isomer mit Cumarsäure), $\text{Є}_7H_5(\text{Є}_2H_3\Theta)\Theta_2$. — Eine Mischung gleicher Volume salicyliger Säure und Acetylchlorür entwickelt bei gelindem Erwärmen Chlorwasserstoff und nach mehrstündigem Erhitzen auf 100^0 scheiden sich beim Erkalten bräunliche Krystalle ab, die durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden. — Das Acetosalicyl krystallisirt in langen Nadeln, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Weingeist, reichlicher löslich in heissem Weingeist; es kann ohne Zersetzung in Rothglühhitze über wasserfreien Baryt geleitet werden und bildet mit Chlor, Brom und rauchender Salpetersäure krystallisirbare Substitutionsproducte (Cahours l. c.).

Benzosalicyl, Parasalicyl, $C_7H_5(C_7H_5O)O_2$. — Diese Verbindung wurde schon 1845 von Ettling (Ann. 53, 77) bei der Destillation des salicyligsauren Kupfers erhalten und später von Cahours (Ann. 78, 228; 108, 314) aus Chlorbenzoyl und salicyliger Säure dargestellt. — Das aus salicyligsaurem Kupfer bei 220° gewonnene Destillat wird mit Kalilauge geschüttelt und das darin Unlösliche aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Farblose, vierseitige Prismen, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, bei 127° schmelzend, bei 95° wieder krystallinisch erstarrend und bei 180° ohne zu sieden in farblosen Nadeln sublimirend. Das Benzosalicyl wird beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung oder Schmelzen mit Kalihydrat nicht zersetzt, wird von starker Salpetersäure in Pikrinsäure, von Chlor und Brom in Substitutionsproducte verwandelt und löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung einer Säure, deren Bariumsalz löslich ist.

Toluosalicyl, $C_7H_5(C_8H_7O)O_2$ — Cumosalicyl, $C_7H_5(C_9H_9O)O_2$, und Anisosalicyl, $C_7H_5(C_8H_7O_2)O_2$ —, in glänzenden Prismen krystallisirende Verbindungen, sind von Cahours (l. c.) wie das Benzosalicyl durch Erwärmen der salicyligen Säure mit den Säurechlorüren dargestellt und gleichen in ihren Eigenschaften vollkommen dem Benzosalicyl. — Auch Succinylchlorür und salicylige Säure bilden ein in Nadeln krystallisirendes Product.

§. 478. Saligenin, $C_7H_8O_2$ $\left(\begin{matrix}C_7H_6\\H_2\end{matrix}\Big\}O?\right)$. — Das Saligenin ist vielleicht der zweisäurige Alkohol der Salicylsäure, wofür namentlich die Bildung des Salicylaldehyds und der Salicylsäure aus ihm spricht; zusammengesetzte Aether des Saligenins haben noch nicht dargestellt werden können.

Es wurde 1845 von Piria (Ann. 56, 35) entdeckt (vergl. auch Beilstein und Seelheim, Ann. 117, 83). — Man übergiesst 50 Th. pulverisirtes Salicin mit 200 Th. Wasser, fügt 3 Th. Emulsin hinzu und lässt an einem etwa 40° warmen Orte 12 Stunden stehen; man filtrirt von den ausgeschiedenen Krystallen des Saligenins, schüttelt das Filtrat mit Aether, welcher das noch gelöste Saligenin auszieht und beim Verdunsten zurücklässt; zur Reinigung krystallisirt man es aus Benzol um. — Das Saligenin krystallisirt in perlmutterglänzenden Tafeln beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung, oder in undurchsichtigen, aus glänzenden Nadeln bestehenden Massen beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung, löst sich in 15 Th. Wasser bei 22°, sehr leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether und kochendem Benzol, bedarf von letzterem dagegen bei 18° 52,5 Th. zur Lösung; das spec. Gew. bei 25° ist 1,1613. Es verflüchtigt sich im luftleeren Raum schon bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt bei 82° und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch, sublimirt bei 100° und verwandelt sich bei anhaltendem Erwärmen auf 140° bis 150° in eine schmierige, zuletzt durchsichtige harzige Masse (Saliretin). Verdünnte Säuren verwandeln das Saligenin in Saliretin:

$$C_7H_8O_2 = \underset{\text{Saliretin.}}{C_7H_6O} + H_2O.$$

Oxydirende Substanzen — verdünnte Salpetersäure, chromsaures Kalium und Schwefelsäure, Silberoxyd — bilden Salicylaldehyd; beim Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure und beim Kochen mit starker Salpetersäure entsteht Salicylsäure. Concentrirte Schwefelsäure färbt es intensiv roth. — Kali verändert das Saligenin bei gewöhnlicher Temperatur nicht, aber einer mit Kali vermischten wässrigen Lösung kann durch Schütteln mit Aether das Saligenin nicht entzogen werden. Die Lösung des Saligenins in Ammoniak färbt sich an der Luft grün, mit weingeistigem Ammoniak auf 100° erhitzt ändert es sich kaum. Natrium entwickelt aus der Lösung des Saligenins in Aether oder Benzol Wasserstoff und es fällt ein grauweisses, Natrium enthaltendes Pulver, das in Wasser und Alkohol löslich ist und mit Jodäthyl Jodnatrium und ein harziges Product bildet. Die Lösung des Saligenins in Barytwasser lässt beim Verdunsten im Vacuum über Kalk wawellitartige Krystalle, $\mathrm{C_7H_8O_2, BaHO}$.

Von allen Metallsalzen fällt nur basisch essigsaures Blei das Saligenin. Von Eisenchlorid wird es indigblau gefärbt.

Chlor und Brom wirken leicht auf Saligenin ein und bilden gelbe, harzige, endlich krystallisirende Materien. Phosphorchlorid erzeugt mit Heftigkeit aus dem Saligenin Saliretin. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100° wird ebenfalls Saliretin (und Essigsäure) gebildet.

Die Chlorsubstitute des Saligenins werden bei der Zerlegung der entsprechenden Saligeninverbindungen mit Emulsin erhalten.

Chlorsaligenin, $\mathrm{C_7H_7ClO_2}$, krystallisirt in dem Saligenin ähnlichen Tafeln und löst sich in Alkohol und Aether.

Saliretin, $\mathrm{C_7H_6O}$. — Es ist ein sehr häufig auftretendes Zersetzungsproduct des Saligenins oder Salicins (siehe diese) und wird auch bei Behandlung des Salicylaldehyds mit Weingeist, Salzsäure und Zink erhalten (Strecker, Ann. 107, 232). — Das Saliretin ist eine harzige Masse, von weisser oder gelblicher Farbe, die sich in Alkohol, Aether, concentrirter Essigsäure und Kalilauge, aber nicht in Wasser und Ammoniak löst. — Mit Phosphorchlorid auf 150° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt entsteht ein in Aether lösliches, sauerstofffreies, chlorhaltiges Oel.

Zweibasische Säuren, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_nH_{2n-12}O_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$.

§. 479.

	Formel und Gewicht eines Molecüls.	
Phtalsäure	$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_8H_4O_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$	166
Terephtalsäure	$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_8H_4O_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$	166
Insolinsäure	$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_9H_6O_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$	180

Vielleicht gehört zu diesen Säuren auch die §. 332 beschriebene Chinovasäure.

Diese zweibasischen Säuren verhalten sich zu den einbasischen der Benzoesäurereihe, wie die zweibasischen Säuren der Oxalsäurereihe (§. 197) zu den fetten Säuren:

wie Essigsäure, $C_2H_4O_2$, zu Oxalsäure, $C_2H_2O_4$,
so Toluylsäure, $C_8H_8O_2$, zu Phtalsäure oder Terephtalsäure, $C_8H_6O_4$;
wie Propionsäure, $C_3H_6O_2$, zu Malonsäure, $C_3H_4O_4$,
so unbekannt $C_9H_{10}O_2$ zu Insolinsäure, $C_9H_8O_4$.

Wie Essigsäure und Toluylsäure gleiche rationelle Formeln besitzen, so kann man auch für Phtalsäure und Insolinsäure dieselben rationellen Formeln aufstellen, wie für die Bernsteinsäure u. s. w.:

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_2H_4'' \\ C_2O_2'' \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}, \quad \left.\begin{matrix} H \\ C_6H_4'' \\ C_2O_2'' \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}, \quad \left.\begin{matrix} H \\ C_7H_6'' \\ C_2O_2'' \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}.$$

Bernsteinsäure. Phtalsäure, Terephtalsäure. Insolinsäure.

Von den beiden isomerischen Säuren Phtalsäure und Terephtalsäure ist, wenn man die Aehnlichkeit in den physikalischen Eigenschaften berücksichtigt, die letztere die eigentlich homologe der Insolinsäure; es scheint aber zweckmässig, die Phtalsäure vorläufig nur als eine besondere Modification der Terephtalsäure zu betrachten, wie wir z. B. auch die Salylsäure als Modification der Benzoesäure, αToluylsäure als Modification der βToluylsäure angesehen haben; um für diese isomerischen Säuren verschiedene Constitution annehmen zu können, müssen sie erst einer viel gründlicheren vergleichenden Untersuchung unterworfen werden.

Die am ausführlichsten untersuchte Phtalsäure zeigt die bei den zweibasischen Säuren gewöhnlichen Verbindungsverhältnisse, bei den beiden anderen Säuren sind diese noch weniger bekannt. Bemerkenswerth ist das Verhalten beim Erhitzen mit Basen:

$$\underset{\text{Phtalsäure.}}{C_8H_6O_4} = 2\,CO_2 + \underset{\text{Benzol.}}{C_6H_6}.$$

Nach derselben Gleichung müsste Insolinsäure in Kohlensäure und Toluol zerfallen:

$$\underset{\text{Insolinsäure.}}{C_9H_8O_4} = 2\,CO_2 + \underset{\text{Toluol.}}{C_7H_8};$$

jedoch die sorgfältigsten Versuche haben gezeigt, dass sich auch hier nur Kohlensäure und Benzol unter Abscheidung von Kohle bilden.

§. 480. **Phtalsäure**, $\left.\begin{matrix} C_6H_4'' \\ C_2O_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$. — Sie wurde 1836 von Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 8, 13) entdeckt und bildet sich beim

Kochen des Naphtalins oder einiger Chlorsubstitute desselben, sowie des Alizarins oder Purpurins mit Salpetersäure. — Naphtalin wird anhaltend mit Salpetersäure gekocht, die von den Nitroverbindungen des Naphtalins abgegossene Flüssigkeit zum Syrup verdunstet und mit Wasser ausgezogen und der wässrige Auszug wieder verdampft; es krystallisirt dann Nitrophtalsäure, während in der Lösung noch ein Gemenge derselben Säure mit Phtalsäure bleibt. Beim Neutralisiren mit Ammoniak erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von nitrophtalsaurem Ammonium und die abgepresste Mutterlauge setzt beim Eindampfen Körner des phtalsauren Ammoniums ab. Die mit einer anderen Säure daraus abgeschiedene Phtalsäure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Sublimation und Auflösen des Sublimats (Phtalsäureanhydrid) in heissem Wasser gereinigt. — Statt des reinen Naphtalins hat man auch die Chlorproducte $C_{10}H_8Cl_4$ und $C_{10}H_7Cl_5$ mit Salpetersäure in Naphtalinsäure verwandelt. — Reichliche Mengen der Säure gewinnt man beim Erwärmen des Alizarins ($C_{10}H_6O_3$) oder auch des Garancins und ganzen Krapps mit Salpetersäure (Schunck, Ann. 66, 197. Wolff und Strecker, Ann. 75, 12).

Weisse Blättchen oder durchsichtige Tafeln, die sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether lösen, beim Erhitzen erst schmelzen und sich dann vollständig verflüchtigen, dabei aber in Wasser und Phtalsäureanhydrid zerfallen. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure sublimiren ohne alle Schwärzung ebenfalls Krystalle des Anhydrids; Chlorgas und Salzsäure sind ohne Einwirkung, Salpetersäure verwandelt sie bei langdauernder Einwirkung in Nitrophtalsäure. Bei der Destillation mit überschüssigem Kali zerfällt die Phtalsäure in Benzol und Kohlensäure (Marignac, Ann. 42, 215).

Von den phtalsauren Salzen sind nur die der Alkalimetalle leicht, die übrigen schwer oder nicht löslich in Wasser.

Phtalsaures Ammonium. Saures, $C_8H_5(NH_4)O_4$. Es krystallisirt beim Verdunsten der mit Ammoniak gesättigten Lösung der Phtalsäure (wobei Ammoniak entweicht) in Säulen oder Tafeln. — Phtalsaures Blei. Neutrales, $C_8H_4Pb_2O_4$. Silberweisse Schüppchen, die auf Zusatz von Bleizucker zum Ammoniumsalze fallen und nicht in Wasser und Essigsäure löslich sind. — Phtalsaures Silber. Neutrales, $C_8H_4Ag_2O_4$. Niederschlag, aus weissen, glänzenden Schüppchen bestehend.

Phtalsäure-Aethyläther bleibt als schweres Oel zurück, wenn man eine Mischung von Weingeist, Salzsäure und Phtalsäure kocht.

Das Kaliumsalz einer Bichlorphtalsäure, $C_8H_2K_2Cl_2O_4$, wurde von Wolff und Strecker (l. c.) einmal bei der Darstellung der Chlornaphtalinsäure erhalten; es schied sich aus der weingeistigen Lösung auf Zusatz von Kali in silberglänzenden Blättchen ab.

Trichlorphtalsäure, $C_8H_3Cl_3O_4$ (Laurent, 1843). — Das sechsfach gechlorte Naphtalin, $C_{10}H_2Cl_6$, wird 3 bis 4 Tage mit Salpetersäure gekocht, mit Wasser ein harziges Product gefällt (Chlorür der Perchlornaphtalinsäure) und die Flüssigkeit verdunstet, welche zu einem Krystallbrei von Trichlorphtalsäure erstarrt; man reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. — Krystallkörner, die sich leicht in Weingeist, Aether und heissem Wasser lösen und beim Erhitzen in Wasser und Trichlorphtalsäureanhydrid zerfallen.

Nitrophtalsäure, $C_8H_5(NO_2)O_4$ (Laurent, Ann. 41, 104; Marignac, Ann. 38, 1). — Man gewinnt sie zugleich bei der Darstellung der Phtalsäure aus Naphtalin (siehe oben) oder bei mehrtägiger Destillation des Naphtalins mit oft erneuerter Salpetersäure; es wird von Zeit zu Zeit zur

Trockne gebracht und mit Wasser die geringe Menge Nitrophtalsäure ausgezogen, der wässrige Auszug durch Schütteln mit Aether von etwas Harz befreit, verdunstet und der Rückstand durch Umkrystallisiren gereinigt. — Blassgelbe Tafeln, leicht in Weingeist, Aether und kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser löslich, beim vorsichtigen Erhitzen in Wasser und Anhydrid zerfallend, bei raschem Erhitzen sich unter Abscheidung von Kohle zersetzend.

Nitrophtalsaures Ammonium. Die ammoniakalische Lösung der Säure setzt beim Verdunsten kleine rhombische Säulen des neutralen, $Ɛ_8H_3(NH_4)_2(NƟ_2)Ɵ_4$, und glänzende Blättchen des sauren Salzes, $2(Ɛ_8H_4(NH_4)(NƟ_2)Ɵ_4) + H_2Ɵ$, ab. Die Lösung des nitrophtalsauren Ammoniums giebt mit Chlorbarium, Chlorcalcium, essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber Niederschläge; das Bleisalz ist $Ɛ_8H_3Pb_2(NƟ_2)Ɵ_4, Pb_2Ɵ$, das Silbersalz $Ɛ_8H_3Ag_2(NƟ_2)Ɵ_4$ zusammengesetzt.

Phtalsäureanhydrid, $Ɛ_8H_4Ɵ_3$ (Laurent, Ann. 19, 38. Marignac, Ann. 42, 215). — Durch Sublimation der Phtalsäure gewonnen bildet es lange, seideglänzende, federförmig vereinigte Nadeln, die bei 105° schmelzen, in höherer Temperatur sich unzersetzt verflüchtigen, sich nicht in Wasser lösen und beim Kochen damit in Phtalsäure übergehen. — Trichlorphtalsäureanhydrid, $Ɛ_8HCl_3Ɵ_3$, krystallisirt nach dem Schmelzen in farblosen Nadeln und geht mit Ammoniak eine Verbindung ein, die Silberlösung weiss fällt.

Phtalaminsäure, $\left.\begin{matrix}H\\H\\Ɛ_8\overset{''}{H}_8Ɵ_2\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}Ɛ_8\overset{''}{H}_8Ɵ_2\\H\end{matrix}\right\}Ɵ$ (Marignac l. c. Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 45, 174). — Die freie Säure ist unbekannt, da sie beim Abdampfen ihrer Lösung Wasser aufnimmt und in saures phtalsaures Ammonium übergeht.

Phtalaminsaures Ammonium, $Ɛ_8H_6(NH_4)NƟ_3$, scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak zu einer warmen alkoholischen Lösung des Phtalsäureanhydrids beim Erkalten in kleinen farblosen Prismen ab, die in Wasser leicht löslich sind. Die heisse, weingeistige Lösung dieses Salzes mit concentrirter Silberlösung vermischt erstarrt nach einigen Minuten zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Brei, wahrscheinlich ist dieser Niederschlag phtalaminsaures Silber, $Ɛ_8H_6AgNƟ_3$. Er löst sich in heissem Wasser und setzt sich daraus wieder in glänzenden Blättchen ab (welche 40,2 Proc. Silber enthalten).

Phtalimid, $\left.\begin{matrix}Ɛ_8\overset{''}{H_4}Ɵ_2\\H\end{matrix}\right\}N$ (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 8, 17). Saures phtalsaures Ammonium zerfällt bei der Destillation in Wasser und diese Verbindung. — Farblose, sechsseitige Säulen, beim Erhitzen schmelzend und in leichten Blättchen sublimirend, leicht in kochendem Weingeist und Aether, wenig in kochendem Wasser löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Wärme und Wasser fällt aus der Lösung Phtalsäure.

Die heisse, weingeistige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber und Ammoniak einen pulverigen oder aus Schuppen bestehenden Niederschlag, der sich in Ammoniak löst und beim Sieden wieder in Schüppchen herausfällt, in heissem Wasser und Ammoniak gelöst aber feine Nadeln abscheidet; der erste schup-

pige Niederschlag ist vielleicht Phtalimid-Silber, $\text{Є}_8 H_4 Ag N Θ_2$, der in Nadeln krystallisirende vielleicht phtalaminsaures Silber, $\text{Є}_8 H_6 Ag N Θ_3$.

Ein Nitrophtalimid entsteht beim Erhitzen des nitrophtalsauren Ammoniums.

Phtalanilsäure, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \text{Є}_6 H_5\\ \text{Є}_8 H_4 Θ_2\end{matrix}\right\}N\\ H\end{matrix}\right\}Θ$ (Laurent und Gerhardt, Ann. 68, 33). — Phtalanil wird mit Ammoniak und wenig Weingeist bis zur Lösung gekocht und die noch heisse Flüssigkeit mit Salpetersäure neutralisirt; beim Erkalten krystallisirt die Phtalanilsäure heraus. — Unregelmässige Blätter, die sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, bei 192° schmelzen und bei dieser Temperatur schon Nadeln von Phtalanil liefern. Die ammoniakalische Lösung der Säure fällt Silber- und Bleilösung, aber nicht Chlorbarium und Chlorcalcium.

Phtalanil, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_6 H_5\\ \text{Є}_8 H_4 Θ_2\end{matrix}\right\}N$ (Laurent und Gerhardt l. c.). — Das geschmolzene und beim Erkalten wieder erstarrte Gemenge von Anilin und Phtalsäure wird gepulvert und mit wenig Weingeist ausgekocht; es bleibt Phtalanil als krystallinisches Pulver ungelöst, das destillirt und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wird. — Schöne Nadeln, die bei 203° schmelzen, schon früher sublimiren und nach dem Schmelzen krystallinisch erstarren, sich nicht in Wasser lösen und nach der Destillation in Alkohol löslicher scheinen als vorher.

§. 481. Terephtalsäure, $\left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{Є}_6} H_4\\ \overset{''}{\text{Є}_2 Θ_2}\\ H_2\end{matrix}\right\}Θ_2$ (Caillot, Ann. 64, 376. Hofmann, Ann. 97, 209). — Kleine Mengen Terpentinöl werden mit einem grossen Ueberschuss Salpetersäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, behandelt. Sobald sich beim Kochen keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, versetzt man die vom Harz abgeschiedene Mutterlauge mit Wasser, entzieht dem pechartigen Niederschlage mit kochendem Wasser Terebenzinsäure (§. 427) und löst dann im Ammoniak, welche Lösung beim Verdunsten durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle zu reinigendes terephtalsaures Ammonium liefert. — Die mit einer Säure aus dem Ammoniumsalze gefällte Terephtalsäure ist ein weisses, geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, beim Erhitzen zum Theil unverändert sublimirend, zum Theil in Kohlensäure und Benzol zerfallend, beim Erhitzen mit Kalkhydrat sich vollständig in diese Producte zerlegend. — Die Salze krystallisiren meistens. — Das Silbersalz, $\text{Є}_8 H_4 Ag_2 Θ_4$, ist ein Niederschlag.

§. 482. Insolinsäure, $\left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{Є}_7} H_6\\ \overset{''}{\text{Є}_2 Θ_2}\\ H_2\end{matrix}\right\}Θ_2$ (Persoz, Journ. f. prakt. Chem. 25, 59. Hofmann, 1856, Ann. 97, 197). — Sie entsteht beim Kochen der Cuminsäure oder des Cuminols oder Cymols mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure (Nitrocuminsäure oder Benzoesäure werden bei gleicher Behandlung nicht verändert). — In einem

Kolben mit aufgesetztem Kühlrohr erhitzt man langsam 1 Th. Cuminsäure oder Römisch-Kümmelöl mit saurem chromsaurem Kalium, 8 Th. Schwefelsäure und 12 Th. Wasser, bis sich beim Erkalten keine Krystalle oder Oel mehr abscheiden, filtrirt, wäscht den Rückstand mit Wasser, kocht ihn mit Ammoniak, filtrirt vom ausgeschiedenen Chromoxyd und fällt aus dem Filtrat mit Salzäure die Insolinsäure. — Weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, in hoher Temperatur schmelzend und zum Theil unzersetzt sublimirend, zum Theil in Benzoesäure, Benzol, Kohlensäure und Kohle zerfallend, kaum in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser, fast nicht in Weingeist und nicht in Aether löslich. — Mit Aetzbaryt destillirt zerfällt die Insolinsäure in Benzol, Wasser, Kohlensäure und Kohle; von concentrirter Salpetersäure wird sie auch in der Siedhitze nicht verändert und löst sich auch in kochender concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung zu erleiden.

Insolinsaures Kalium. Neutrales, $\text{Є}_9 H_6 K_2 \Theta_4$. Wird durch Weingeist aus der Lösung der Insolinsäure in Kalilauge als krystallinisches, nach dem Trocknen seideglänzendes Pulver gefällt. — Saures, $\text{Є}_9 H_7 K \Theta_4$, scheidet sich in Krystallschuppen aus, wenn das neutrale Salz mit Insolinsäure und Wasser gekocht wird. — Insolinsaures Barium. Neutrales, $\text{Є}_9 H_6 Ba_2 \Theta_4$. Krystallinischer Niederschlag, den Chlorbarium in einer concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes hervorbringt. — Insolinsaures Silber. Neutrales, $\text{Є}_9 H_6 Ag_2 \Theta_4$. Weisser, amorpher, käsiger Niederschlag.

Ein mit Kalilauge zu trennendes Gemenge von neutralem und saurem Insolinsäure-Aethyläther wird beim Einleiten von Salzsäuregas in Weingeist, in welchem Insolinsäure vertheilt ist, gewonnen.

Anisgruppe.

§. 483. Das am besten untersuchte Glied dieser Gruppe, die Anissäure, steht bis jetzt ziemlich isolirt, man kennt nur eine homologe aber noch nicht ausführlicher beschriebene Säure. — Sie ist nicht homolog mit der Salicylsäure, wie man bei der Vergleichung der empirischen Formeln beider Säuren — $\text{Є}_7 H_6 \Theta_3$, $\text{Є}_8 H_8 \Theta_3$ — vermuthen könnte, die Salicylsäure ist entschieden eine zweibasische Säure, während die Anissäure einbasisch ist. Ausserdem ist auch die mit der Anissäure isomere, mit der Salicylsäure homologe Säure schon in der Kresotinsäure entdeckt. — Die Anissäure besitzt die grösste Aehnlichkeit in ihren Metamorphosen mit der Benzoesäure, welche Aehnlichkeit auch bei den zu beiden Säuren in nächster Beziehung stehenden Verbindungen angetroffen wird. Man hat die correspondirenden Glieder:

$\text{Є}_7 H_8 \Theta$	—	$\text{Є}_7 H_6 \Theta$	—	$\text{Є}_7 H_6 \Theta_2$,
Benzylalkohol.		Benzaldehyd.		Benzoesäure.
$\text{Є}_8 H_{10} \Theta_2$	—	$\text{Є}_8 H_8 \Theta_2$	—	$\text{Є}_8 H_8 \Theta_3$.
Anisalkohol.		Anisaldehyd.		Anissäure.

Benzoesäure und Anissäure zeigen beim Erhitzen mit Kalk dasselbe Verhalten:

$$\text{Є}_7 H_6 \Theta_2 = \text{Є} \Theta_2 + \underset{\text{Phenol.}}{\text{Є}_6 H_6},$$

$$\text{Є}_8 H_8 \Theta_3 = \text{Є} \Theta_2 + \underset{\text{Anisol.}}{\text{Є}_7 H_8 \Theta}.$$

Phenol und Anisol lassen sich also als correspondirende Verbindungen ansehen (vergl. §. 389) und wir können mit Rücksicht hierauf der Anissäure eine ähnliche rationelle Formel wie der Benzoesäure geben:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta\,, \qquad \left.\begin{matrix} C_7H_7\Theta \\ C\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta.$$

Benzoesäure. Anissäure.

Auf gleiche Weise wie aus der Benzoesäure werden aus der Anissäure das Anhydrid, Chlorür und Amid dargestellt, ebenso entsteht mit Salpetersäure die Nitranissäure, welche von Schwefelammonium in Anisalanin und dieses von salpetriger Säure in Anislactinsäure und Azoanisalanin umgewandelt wird; mit Schwefelsäure bildet sie eine zweibasische Sulfanissäure und sie kann endlich in eine der Hippursäure analoge Anisursäure umgewandelt werden.

§. 484. Anisalkohol, $\left.\begin{matrix} C_8H_9\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$ (Cannizzaro und Bertagnini, Ann. 98, 188). — Anisaldehyd wird in dem gleichen Volum Weingeist gelöst, mit dem dreifachen Volum weingeistiger Kalilösung vermischt und nach 10 bis 12 Stunden der Weingeist im Wasserbade abdestillirt; der Rückstand wird in Wasser vertheilt und mit Aether geschüttelt, der beim Verdunsten ein braunes Oel zurücklässt. Dieses liefert bei der Destillation bei 260° Anisalkohol, der zur Beseitigung von zuweilen noch anhängendem Anisaldehyd nochmal mit etwas weingeistigem Kali behandelt wird. Zuletzt destillirt man im Kohlensäurestrom und presst das Destillat nach dem Erstarren zwischen Fliesspapier. — Der Anisalkohol krystallisirt in harten, weissen glänzenden Nadeln, die bei etwa 23° (in feuchtem Zustande schon bei 7°) schmelzen und unzersetzt bei 248° bis 250° destilliren. Er ist schwerer als Wasser, hat einen schwachen spirituösen und süsslichen Geruch, einen brennenden Geschmack, verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, aber nahe bis zum Sieden erhitzt absorbirt er Sauerstoff und wird zu Anisaldehyd. Platinschwarz bei Zutritt der Luft und Salpetersäure und andere oxydirende Stoffe oxydiren ihn leicht zu Anisaldehyd und Anissäure.

Kalium entwickelt namentlich reichlich beim Erwärmen Wasserstoff und beim Erkalten scheidet sich die Kaliumverbindung butterartig ab.

Mässig concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid erzeugen eine röthliche, harzartige Masse. Chlorzink wirkt bei gelindem Erwärmen heftig ein unter Bildung von Wasser und eines Oels, das beim Erkalten hart und glasartig wird, bei 100° wieder schmilzt, sich in Schwefelkohlenstoff, aber nicht in Wasser und Alkohol löst.

Wird über Anisalkohol Chlorwasserstoff geleitet, so bilden sich zwei Schichten, von welchen die untere wässrige Salzsäure, die obere $\left.\begin{matrix} C_8H_9\Theta \\ Cl \end{matrix}\right\}$ ist. Letztere zerlegt sich in 24 Stunden mit weingeistigem Ammoniak unter Abscheidung von Salmiak und einer amorphen weissen Substanz, während die weingeistige Lösung die Salzsäureverbindungen

von Anisamin und Dianisamin enthält. Die weingeistige Lösung wird verdunstet, der krystallinische Niederschlag durch Waschen mit Aether von einer öligen Substanz befreit, in siedendem Wasser gelöst, aus welchem zuerst Blättchen des salzsauren Dianisamins herauskrystallisiren; die Mutterlauge liefert dann beim Verdunsten salzsaures Anisamin, das aus Weingeist umkrystallisirt wird. Die Salze werden in kaltem Wasser gelöst, die Lösung mit einem Alkali versetzt und mit Aether geschüttelt, der beim Verdunsten die freien Basen hinterlässt.

Anisamin, $\left.\begin{matrix} C_8H_9O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$. — Kleine Nadeln, die in Alkohol und Aether und auch in Wasser löslich sind, über 100° schmelzen, sich aber zu gleicher Zeit färben. Das Anisamin reagirt stark alkalisch und giebt mit Platinchlorid eine in goldgelben Blättchen krystallisirende, in Wasser und Alkohol wenig lösliche Verbindung, $C_8H_{11}NO, HCl, PtCl_2$.

Dianisamin, $\left.\begin{matrix} C_8H_9O \\ C_8H_9O \\ H \end{matrix}\right\} N$. — Es scheidet sich zuerst ölförmig aus seinen Lösungen, krystallisirt nach mehreren Tagen in weissen Blättchen, löst sich in Weingeist und Aether und in Wasser weniger als das Anisamin, schmilzt zwischen 32° und 33° und reagirt stark alkalisch. Die Platinverbindung, $C_{16}H_{19}NO_2, HCl, PtCl_2 + H_2O$, scheidet sich zuerst ölförmig ab, erstarrt aber allmälig zu kleinen gelben Nadeln und verliert das Krystallwasser bei 100° (Cannizzaro, Ann. 117, 238).

§. 485. Anissäure, $\left.\begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$. — Sie wurde 1839 von Cahours (Journ. f. prakt. Chem. 22, 58; 24, 347) aus dem Anisöl dargestellt, später von Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 27, 232) aus dem Oel von Artemisia Dracunculus und Draconsäure genannt. Gerhardt bewies die Identität beider. Auch die von Persoz (Ann. 44, 311) aus Sternanis- und Fenchelöl gewonnenen Säuren — Umbellinsäure und Badiansäure — wurden bald als Anissäure erkannt.

Das Anethol, $C_{10}H_{12}O$, — fester oder flüssiger Bestandtheil des Anis-, Fenchel-, Esdragon- und Sternanisöls — liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure oder chromsaurem Kalium und Schwefelsäure erst Anisaldehyd (anisylige Säure), welcher sich dann zu Anissäure oxydirt; zugleich treten Essigsäure, bei Anwendung der Chromsäure, und vielleicht Oxalsäure, bei Anwendung der Salpetersäure als Oxydationsmittel, auf:

$$\underset{\text{Anethol.}}{C_{10}H_{12}O} + 4O = \underset{\text{Anissäure.}}{C_8H_8O_3} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2}.$$

Anisalkohol wird durch oxydirende Substanzen in Anissäure verwandelt.

In einer geräumigen Retorte erhitzt man eines der genannten Oele mit wenig Wasser und fügt nach und nach die dreifache Menge gewöhnlicher Salpetersäure hinzu; das entstehende braune Harz wird nach dem Waschen mit

Wasser mit Ammoniak ausgezogen, das darin Unlösliche wieder mit Salpetersäure behandelt, der Auszug aber verdunstet, wobei sich noch mehr Harz abscheidet, das man vollständiger entfernt, indem der Syrup noch einige Male in Wasser gelöst, verdunstet und zuletzt durch Zusatz von Thierkohle entfärbt wird. Die beim Eindampfen gewonnenen Krystalle von anissaurem Ammonium löst man in heissem verdünntem Weingeist, fällt die Anissäure mit Salpetersäure und reinigt sie vollständig durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Sublimation. In der Mutterlauge von anissaurem Ammonium findet sich noch nitranissaures Ammonium (Laurent). — Vortheilhafter ist die Oxydation mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium: In einem geräumigen Gefässe werden 6 Th. des Salzes in 9 Th. Wasser gelöst und 7 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Anisöl hinzugefügt; bald beginnt eine heftige Reaction mit Aufschäumen, nach einer halben Stunde verdünnt man mit Wasser und reinigt die gefällte Säure durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. Die Ausbeute ist 50 Proc. vom Oel (Zervas, Ann. 103, 339).

Die Anissäure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, langen Nadeln, aus Weingeist in langen, glänzenden rhombischen Säulen, löst sich leicht in Weingeist, Aether und kochendem Wasser, schwierig in kaltem Wasser, schmilzt bei 175°, siedet unzersetzt bei 275° bis 280°, sublimirt aber schon in niedrigerer Temperatur. — Mit Baryt destillirt zerfällt sie in Kohlensäure und Anisol; Chlor und Brom bilden Substitutionsproducte, concentrirte Salpetersäure verwandelt sie zuerst in Nitranis- oder Binitranissäure, beim Kochen damit oder mit Schwefelsäure und Salpetersäure entstehen aber unter Kohlensäureentwickelung Substitutionsproducte des Anisols, häufig auch Chrysanissäure und zuletzt Trinitrophenylalkohol. Englische oder rauchende Schwefelsäure veranlassen bei 110° die Bildung von Sulfanissäure, bei 140° bis 200° die von Disulfanissäure und in noch höherer Temperatur vollständige Zersetzung unter Auftreten von schwefliger Säure. — Nach dem Verschlucken erscheint sie wieder unverändert im Harn.

Anissaures Ammonium, $Є_8H_7(NH_4)Θ_3$. Tafeln, die sich in höherer Temperatur in Ammoniak und Anissäure zerlegen. — Anissaures Barium, $2(Є_8H_7BaΘ_3) + H_2Θ$. Rhombische Blättchen, die sich nach einigen Minuten aus der mit Chlorbarium vermischten Lösung des Ammoniumsalzes abscheiden. — Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es beim Verdunsten in wasserfreien, farblosen Tafeln (Engelhardt, Ann. 108, 240). — Anissaures Calcium, $2(Є_8H_7CaΘ_3) + H_2Θ$, setzt sich aus der concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes beim Vermischen mit Chlorcalcium sogleich, aus verdünnter Lösung nach einiger Zeit in Nadeln und Blättchen ab. — Anissaures Blei, $2(Є_8H_7PbΘ_3) + H_2Θ$. Krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in perlmutterglänzenden Schuppen. — Die kochende Lösung dieses Salzes giebt mit Bleiessig einen aus mikroskopischen Tafeln bestehenden Niederschlag eines basischen Salzes, nach Engelhardt (l. c.) $2(Є_8H_6Pb_2Θ_3) + H_2Θ$. — Anissaures Silber, $Є_8H_7AgΘ_3$. Weisser Niederschlag, aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisirend. — Durch das bei den salicylsauren Salzen beschriebene Verfahren konnten keine Salze der Anissäure mit 2 At. Metall (ausser dem Bleisalz) erhalten werden (Engelhardt).

Chloranissäure, $Є_8H_7ClΘ_3$ (Laurent, l. c. Cahours, Journ. f. prakt Chem. 36, 342). — Auf geschmolzene oder nur gepulverte Anissäure lässt man Chlor einwirken und reinigt das Product durch Umkrystallisiren aus Weingeist. — Farblose, feine glänzende Nadeln, schmilzt bei 176° bis 180°, lässt sich unzersetzt destilliren, löst sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Chlor scheint selbst im Sonnenlichte nicht mehr darauf einzuwirken. Bei der Destillation mit starken Basen zer-

fällt die Chloranissäure in Kohlensäure und Chloranisol. — Die Salze mit Alkalien sind leicht löslich und ihre nicht zu verdünnten Lösungen fällen Chlorbarium-, Chlorcalcium-, Blei- und Silberlösungen.

Bromanissäure, $\mathrm{C_8H_7Br\Theta_3}$ (Laurent. Cahours, l. c.). — Darstellung wie Chloranissäure. — Weisse glänzende Nadeln, bei 204° bis 205° schmelzend und unzersetzt destillirbar, in heissem Wasser kaum, in Weingeist und Aether leicht löslich. Bei der Destillation mit Kalk zerfällt die Bromanissäure in Kohlensäure und Bromanisol. Die Salze wie bei Chloranissäure.

Jodanissäure, $\mathrm{C_8H_7J\Theta_3}$ (Griess, Ann. 117, 54). — Aus dem Azoanisalanin mit Jodwasserstoff dargestellt bildet sie sehr kleine, kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösliche Nadeln.

Nitranissäure, $\mathrm{C_8H_7(N\Theta_2)\Theta_3}$ (Cahours, Ann. 69, 236. Laurent, l. c.). — Die bei der Darstellung der Anissäure gewonnene Mutterlauge enthält nitranissaures Ammonium (siehe oben); man fällt mit Salpetersäure und kocht den Niederschlag eine halbe Stunde mit dieser Säure. — Nitranissäure bildet sich auch, wenn Anisöl, Fenchelöl u. s. w. bis zur völligen Lösung mit Salpetersäure gekocht werden. Wasser fällt Nitranissäure, die durch Umwandlung in das Ammoniumsalz, Umkrystallisiren u. s. w. gereinigt wird. — Aus heissem Wasser krystallisirt sie in kleinen glänzenden Nadeln, die bei 175° bis 180° schmelzen, in höherer Temperatur zum Theil unzersetzt sublimiren, zum Theil sich schwärzen, leicht in Weingeist und Aether in der Wärme, weniger in der Kälte, kaum in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser löslich sind.

Die Nitranissäure wird durch Chlor, Brom und Salpetersäure nicht verändert, giebt mit Schwefelammonium Anisalanin und wird von schwefligsaurem Ammonium ähnlich wie das Nitronaphtalin zersetzt. Mit Phosphorchlorid entsteht eine gelbe Flüssigkeit, wahrscheinlich Nitranisylchlorür. Von Schwefelsäureanhydrid wird sie vollständig zersetzt.

Die Salze der Nitranissäure mit Kalium, Natrium und Ammonium sind leicht löslich, die mit den übrigen Metallen schwer oder nicht löslich in Wasser. — Das Bariumsalz, $\mathrm{C_8H_6Ba(N\Theta_2)\Theta_3 + 2H_2\Theta}$, ist ein krystallinischer Niederschlag (Engelhardt).

Nach Laurent vereinigt sich die Nitranissäure mit Anissäure — $\mathrm{C_8H_7(N\Theta_2)\Theta_3, C_8H_8\Theta_3}$ —, mit Bromanissäure — $\mathrm{C_8H_7(N\Theta_2)\Theta_3, C_8H_7Br\Theta_3}$ — und mit Chloranissäure. Das Ammoniumsalz der ersteren krystallisirt aus der weingeistigen Lösung der Mutterlauge von anissaurem Ammonium (siehe Darstellung der Anissäure) in halbkugeligen Massen und die daraus gefällte Säure krystallisirt in glatten Nadeln; bei Behandlung dieser Säure mit Brom und Chlor entstehen die beiden anderen Säuren.

Trinitranissäure, $\mathrm{C_8H_5(N\Theta_2)_3\Theta_3}$, bildet sich nach Cahours bei Behandlung der Anissäure mit einem Gemisch von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure in der Kälte.

Anissäureäther sind von Cahours (Journ. f. prakt. Chem. 36, 429) untersucht.

Anissäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_8H_7\Theta_2\\ CH_3\end{matrix}\right\}\Theta$. — Man destillirt 2 Th. Holzgeist mit 1 Th. Anissäure und 1 Th. Vitriolöl, wäscht das Destillat mit Sodalösung und krystallisirt aus Weingeist. — Weisse glänzende Schuppen, schwach nach Anis riechend, bei 46° bis 47° schmelzend und in sehr hoher Temperatur unzersetzt destillirend; leicht in Weingeist und Aether, nicht in Wasser löslich. — Von Chlor, Brom und Salpetersäure wird er in Chloranissäure-, Bromanissäure- und Nitranissäure-Methyläther verwandelt.

Anissäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_8H_7\Theta_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$. — Eine Lösung der Anissäure in absolutem Weingeist wird mit Salzsäuregas gesättigt, destillirt und aus dem Destillat auf gewöhnliche Weise der Aether abgeschieden. — Farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, dem Anethol ähnlich riechend, über 250° bis 255° siedend. — Verhalten gegen Chlor, Brom und Salpetersäure wie das der vorigen Verbindung.

Chloranissäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_8H_6Cl\Theta_2\\ CH_3\end{matrix}\right\}\Theta$, ist eine krystallisirte Verbindung.

Chloranissäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_8H_6Cl\Theta_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$, bildet glänzende Krystalle.

Bromanissäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_8H_6Br\Theta_2\\ CH_3\end{matrix}\right\}\Theta$. — Anissäure-Methyläther wird mit Brom behandelt, oder Bromanissäure mit Holzgeist und wenig Schwefelsäure erwärmt. — Kleine, wasserhelle Säulen, in gelinder Wärme schmelzend.

Bromanissäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_8H_6Br\Theta_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$. — Weisse, glänzende Nadeln, leicht schmelzend und bei starkem Erhitzen verdampfend.

Nitranissäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_8H_6(N\Theta_2)\Theta_2\\ CH_3\end{matrix}\right\}\Theta$. — Aus Nitranissäure und Holzgeist oder Anissäure-Methyläther und rauchender Salpetersäure darzustellen. — Gelbliche Blätter, gegen 100° schmelzend und sich in höherer Temperatur verflüchtigend.

Nitranissäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_8H_6(N\Theta_2)\Theta_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$. — Schöne, glänzende Tafeln, bei 98° bis 100° schmelzend (Cahours, l. c. Mitscherlich, Journ. f. prakt. Chem. 22, 195).

Sulfanissäure, $\left.\begin{matrix}S\Theta_2\\ C_8H_6\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ (Zervas, Ann. 103, 339. Limpricht). — Auf Anissäure wird Schwefelsäureanhydrid geleitet, oder Anissäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 110°, oder mit rauchender Schwefelsäure auf 100° zwei Stunden erwärmt, das Product mit Wasser verdünnt, mit kohlensau-

rem Blei neutralisirt und das aus dem Filtrat anschiessende sulfanissaure Blei mit Schwefelwasserstoff zerlegt. — Luftbeständige Krystallnadeln, die bei 100° 1 Mol. Krystallwasser verlieren und sich bis 170° nicht weiter verändern, sich leicht in Wasser, auch in Weingeist, aber nicht in Aether lösen. Sie wird von concentrirter Schwefelsäure bei 200° unter Kohlensäureentwickelung in Disulfanisolsäure verwandelt. — Sulfanissaures Barium. Neutrales, $\mathrm{C_8H_6Ba_2S\Theta_6 + H_2\Theta}$ und $\mathrm{4H_2\Theta}$. Schöne, in Wasser leicht lösliche Krystalle. — Sulfanissaures Blei. Neutrales, $\mathrm{C_8H_6Ba_2S\Theta_6 + H_2\Theta}$ und $\mathrm{4H_2\Theta}$. In kaltem Wasser kaum, in heissem leicht lösliche prachtvolle Krystallnadeln. — Saures, $\mathrm{C_8H_9PbS\Theta_6 + H_2\Theta}$. Warzenförmige, in kaltem und heissem Wasser leicht lösliche Krystalle. — Sulfanissaures Silber. In Wasser schwer lösliche Krystallwarzen.

Disulfanisolsäure, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7\overset{''}{H_6}\Theta}\\ \mathrm{S\Theta_2}\\ \mathrm{S\Theta_2}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \\ \Theta\end{matrix}$ (Zervas, l. c.). — Anissäure und rauchende Schwefelsäure werden allmälig auf 205°, oder Anisol und rauchende Schwefelsäure mit einander erhitzt. Das Product wird mit Wasser vermischt, mit kohlensaurem Blei gesättigt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit starkem Weingeist gefällt; der Niederschlag wird in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff das Blei entfernt und das Filtrat mit kohlensaurem Barium neutralisirt, welches beim Verdunsten kleine Krystallkörner des Bariumsalzes, $\mathrm{C_7H_6Ba_2S_2\Theta_7 + H_2\Theta}$, liefert. — Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte Säure zersetzt sich beim Kochen ihrer Lösung und kann nicht krystallisirt erhalten werden.

Anissäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_8H_7\Theta_2}\\ \mathrm{C_8H_7\Theta_2}\end{matrix}\right\}\Theta$ (Pisani, Ann. 102, 284). — Anissaures Natrium wird mit Phosphoroxychlorid behandelt. — Kleine, seidenartig glänzende, concentrisch gruppirte Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, bei 99° schmelzend und in höherer Temperatur destillirend.

Anisylchlorür, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_8H_7\Theta_2}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$ (Cahours, Ann. 70, 47). — Es bildet sich bei Destillation der Anissäure mit Phosphorchlorid und ist eine farblose Flüssigkeit von 1,261 spec. Gew. bei 15°, die bei 262° siedet. — Wird Anisylaldehyd mit Brom tropfenweise vermischt, dann mit etwas Aether gewaschen, abgepresst und aus Aether umkrystallisirt, so bekommt man weisse, seidenartige, fast unzersetzt destillirende Nadeln von der Zusammensetzung $\mathrm{C_8H_7\Theta_2, Br}$. Sie sind vielleicht das Anisylbromür, da siedende concentrirte Kalilauge sie in Anissäure und Bromkalium verwandelt, vielleicht aber auch das gebromte Anisaldehyd (Cahours, Ann. 56, 311).

Anisamid, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_8H_7\Theta_2}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$ (Cahours, Ann. 70, 47). — Anisylchlorür oder Anissäureäther werden mit Ammoniak behandelt. — Es krystallisirt aus weingeistiger Lösung in schönen Prismen.

Anisanilid, Phenylanisamid, $\left.\begin{matrix}C_8H_7\Theta_2\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ (Cahours, l. c.). — Aus Anisylchlorür und Anilin darzustellen. — Aus Alkohol krystallisirt es in feinen Nadeln, die schon in gelinder Wärme sublimiren.

§. 486. Anisalanin (Anisaminsäure), $\left.\begin{matrix}H\\H\\C_7H_6\Theta\\C\Theta\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\ \Theta\end{matrix}$ (Zinin, Ann. 92, 327. Cahours, Ann. 109, 21). — Nitranissäure wird in alkoholischer oder wässriger Lösung mit Schwefelammonium reducirt, das eingedampfte Filtrat mit einer Säure versetzt und der Niederschlag aus Weingeist oder Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Aus Weingeist krystallisirt das Anisalanin in kurzen, dicken vierseitigen Prismen, aus heissem Wasser in längeren Nadeln, in Weingeist und Aether ist es namentlich in der Wärme leicht löslich, von kochendem Wasser bedarf es das 800fache Gewicht, von kaltem Wasser noch mehr zur Lösung; es schmilzt bei 180°, destillirt bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung in Kohlensäure und Anisidin und wird vollständig in diese Bestandtheile bei der Destillation mit Baryt zerlegt:

$$C_8H_9N\Theta_3 = C\Theta_2 + \underset{\text{Anisidin.}}{C_7H_9N\Theta}.$$

Bei Behandlung der salpetersauren Lösung mit salpetriger Säure entsteht eine stickstofffreie krystallisirende Säure (Anislactinsäure, Oxanissäure). Die kalte alkoholische Lösung liefert beim Einleiten salpetriger Säure Azoanisalanin (Griess, Ann. 117, 44).

Das Anisalanin bildet mit Säuren und Metallen Salze.

Ammonium-Anisalanin, $C_8H_8(NH_4)N\Theta_3$, ist leicht löslich und krystallisirt schwierig. Die Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen, käsigen, in Ammoniak und Säuren leicht löslichen Niederschlag: $C_8H_8AgN\Theta_3$.

Salzsaures Anisalanin, $C_8H_9N\Theta_3, HCl$. — Feine, weisse Nadeln, in Wasser und siedendem Alkohol ziemlich leicht, in Salzsäure kaum löslich; die mit Platinchlorid vermischte salzsaure Lösung scheidet bei langsamem Verdunsten bräunliche Prismen, bei raschem Verdunsten dünne, goldgelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln ab: $C_8H_9N\Theta_3, HCl, PtCl_2$.

Jodwasserstoffsaures Anisalanin, $C_8H_9N\Theta_3, HJ$, krystallisirt in Blättchen oder Nadeln, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und wird von Aether aus alkoholischer Lösung gefällt.

Salpetersaures Anisalanin, $C_8H_9N\Theta_3, NH\Theta_3$. — Bündelförmig zusammengewachsene, ziemlich grosse Prismen. — Schwefelsaures Anisalanin, $2\,C_8H_9N\Theta_3, SH_2\Theta_4$. Seidenartig glänzende Nadeln.

Methyl-Anisalanin, $\left.\begin{matrix}H\\H\\C_7H_6\Theta\\C\Theta\\CH_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\ \Theta\end{matrix}$. — Nitranissäure-Methyläther wird mit Schwefelammonium behandelt. — Schwach gelblich gefärbte, durchkreu-

zende Prismen, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. — Die Lösung in Salzsäure liefert beim Verdunsten kleine glänzende Prismen von salzsaurem Methyl-Anisalanin, die sich schwierig in kaltem, leicht in siedendem Wasser und in Alkohol lösen. Ihre Lösung giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag, der aus Alkohol in röthlichen Prismen krystallisirt:

$$C_8H_8(CH_3)NO_3, HCl, PtCl_2.$$

Aethyl-Anisalanin, $\left.\begin{array}{r}H\\H\\C_7H_6O\\CO\\C_2H_5\end{array}\right\}\begin{array}{l}N\\ \\O\end{array}$. — Wie die Methylverbindung darzustellen. — Farblose Prismen, nicht in Wasser, leicht in Alkohol, weniger in Aether löslich und beim Verdunsten der Lösungen einen Syrup hinterlassend, der erst nach einiger Zeit erstarrt. In Alkalien ist es unlöslich, mit Säuren bildet es gut krystallisirende Verbindungen. — Salzsaures Aethyl-Anisalanin, $C_8H_8(C_2H_5)NO_3, HCl$, bildet farblose Krystalle, die sich leicht in Aether, Alkohol und siedendem Wasser, wenig in kaltem Wasser lösen, beim Erwärmen schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen. Mit Platinchlorid entsteht ein Niederschlag,

$$C_8H_8(C_2H_5)NO_3, HCl, PtCl_2,$$

der sich aus alkoholischer Lösung in ziemlich grossen bräunlichrothen Prismen abscheidet und in Aether unlöslich ist.

§. 487. Azoanisalanin (Diazoanis-Amidanissäure), $C_{15}H_{15}N_3O_6$ (P. Griess, Ann. 117, 44) [hinsichtlich der Bildung und Zersetzung ist Azobenzalanin §. 457 zu vergleichen]. — In die kalt gehaltene alkoholische Lösung des Anisalanins leitet man salpetrige Säure oder vermischt mit Aethylnitrit, wobei jeder Ueberschuss der salpetrigen Säure zu vermeiden und überhaupt mit möglichst kleinen Quantitäten zu arbeiten ist; das sich abscheidende gelbgrüne amorphe Pulver wird durch Waschen mit Alkohol gereinigt. — Das Azoanisalanin erscheint nur selten krystallinisch, ist gelb oder gelbgrün gefärbt, ist unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether und zersetzt sich erst über 100° mit schwacher Verpuffung. In Alkalien löst es sich und wird, wenn nicht bis zum Kochen erhitzt wurde, von Säuren wieder unverändert gefällt. In den Salzen sind 2H durch Metalle ersetzt; nur die der Alkalimetalle sind löslich in Wasser; nach dem Trocknen tritt erst über 160° Zersetzung ein.

Das Kaliumsalz, $C_{16}H_{13}K_2N_3O_6 + 2H_2O$, setzt sich in goldgelben Blättchen aus der Auflösung des Azoanisalanins in überschüssigem kohlensaurem Kalium ab; es zeigt in der Flüssigkeit schwimmend sehr schönes Farbenspiel, löst sich leicht in Wasser, schwer in concentrirter Lösung von kohlensaurem Kalium, nicht in Alkohol und Aether; die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen, das trockne Salz bei etwa 180°.

Aethyl-Azoanisalanin, $C_{16}H_{13}(C_2H_5)_2N_3O_6$, wird (wie die entsprechende Verbindung der Benzoesäure) bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf die alkoholische Lösung des Aethyl-Anisalanins gewonnen und bildet lange, schmale, gelbrothe Blättchen, die in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löslich sind, beim Erhitzen schmelzen und sich dann zersetzen und von Säuren und Alkalien wie das Azoanisalanin zersetzt werden. — Die Methylverbindung krystallisirt in gelbrothen Blättchen.

In concentrirter Salzsäure löst sich das Azoanisalanin beim Erwärmen unter Stickgasentwickelung und Bildung von Anisalanin und eines rothbraunen amorphen Pulvers, $C_{16}H_{14}O_7$, vielleicht nach der Gleichung:

$$2\,C_{16}H_{15}N_3O_6 + H_2O = \underset{\text{Anisalanin.}}{2\,C_8H_9NO_3} + \underset{\text{Rothe Verbindung.}}{C_{16}H_{14}O_7} + 4\,N.$$

Der amorphe rothe Körper löst sich in Weingeist, nicht in Wasser, wird auch von alkalischen Flüssigkeiten gelöst und von Säuren wieder gefällt.

Wie die Chlorwasserstoffsäure verhält sich auch die Bromwasserstoffsäure; die Jodwasserstoffsäure dagegen bewirkt Zersetzung in Anisalanin, Jodanissäure und Stickstoff:

$$C_{16}H_{15}N_3O_6 + HJ = \underset{\text{Jodanissäure.}}{C_8H_7JO_3} + \underset{\text{Anisalanin.}}{C_8H_9NO_3} + 2\,N.$$

Beim Einleiten salpetriger Säure in kochenden Alkohol, in welchem Azoanisalanin vertheilt ist, löst sich letzteres rasch unter Stickgasentwickelung und Bildung von Anissäure (vergl. S. 882).

Die alkalische Lösung des Azoanisalanins entwickelt beim Kochen Stickgas und Essigsäure erzeugt darauf einen Niederschlag, der aus Anisalanin und dem oben beschriebenen amorphen Körper, $C_{16}H_{14}O_7$, besteht (vergl. S. 882).

§. 488. Anisursäure, $\left.\begin{matrix} H \\ C_7H_5O \\ CO \\ CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \\ O \end{matrix}$ (Cahours, Ann. 109, 32). —
Die in den thierischen Organismus gelangte Anissäure findet sich unverändert im Harn wieder (Bertagnini, Ann. 97, 252). Wird aber die Silberverbindung des Glycocolls mit Anisylchlorür behandelt, so entsteht Anisursäure, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist farblose, prismatische Nadeln bildet, sich in höherer Temperatur zersetzt und von Säuren in Glycocoll und Anissäure zerlegt wird.

§. 489. Eine der Anissäure homologe Säure, $C_9H_{10}O_3$, hat Cannizzaro (Ann. 117, 243) aus dem Anisalkohol auf folgende Weise dargestellt: Derselbe wurde mit Salzsäure in C_8H_9OCl und dieses durch Kochen mit alkoholischer Cyankaliumlösung in die Cyanverbindung verwandelt. Die letztere wurde bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung mit Kalilauge gekocht, mit Salzsäure die neue Säure ölig gefällt, durch Schütteln mit Aether gelöst und beim Verdunsten der ätherischen Schicht ölförmig erhalten. Zur Reinigung wurde sie in kalter Sodalösung gelöst, mit Säuren wieder gefällt und aus Wasser umkrystallisirt. — Sie krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, schmilzt zwischen 85° und 86°, löst sich leicht in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, wenig in kaltem Wasser. Das Silbersalz, $C_9H_9AgO_3$, ist in kaltem Wasser kaum, in siedendem Wasser etwas mehr löslich.

§. 490. Anisaldehyd (anisylige Säure), $C_8H_8O_2$. — Er wurde 1845 von Cahours (Ann. 56, 307) bei der Oxydation des Anisöls mit verdünnter Salpetersäure, 1856 von Cannizzaro und Bertagnini (Ann. 98, 188) durch Oxydation des Anisalkohols und in demselben Jahre von Piria (Ann. 100, 104) durch Destillation des anissauren Calciums mit ameisensaurem Calcium gewonnen. — Anisöl, Sternanisöl, Fenchelöl oder Esdragonöl kocht man mit verdünnter Salpetersäure, bis das Oel zu Boden sinkt, wäscht es mit Wasser und verdünnter Kalilauge, destillirt und schüttelt das Destillat mit einer warmen Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium; die nach dem Erkalten sich abscheidenden Krystalle wäscht man mit Weingeist, löst sie in heissem Wasser und fügt Sodalösung hinzu, worauf sich die anisylige Säure abscheidet, die nochmals destillirt wird. — Das mit saurem schwefligsaurem Natrium und etwas Weingeist vermischte Anisstearopten färbt sich sogleich gelb und nach längerem Stehen in der Wärme verschwindet die gelbe Farbe, es bildet sich ein dickflüssiges, nicht mehr erstarrendes Oel und aus den wässrigen Lösungen setzen sich beim Verdunsten Krystalle von schwefligsaurem Anisaldehyd-Natrium ab:

$$\underset{\text{Anethol.}}{C_{10}H_{12}O} + H_2O = \underset{\text{Methyl.}}{C_2H_6} + \underset{\text{Anisaldehyd.}}{C_8H_8O_2}.$$

In welcher Form das Methyl austritt, ist noch zu untersuchen (Städeler und Wächter, Ann. 116, 171). — Farbloses, gewürzhaft riechendes Oel, das zwischen 253° und 255° siedet, bei 20° das spec. Gew. 1,09 besitzt, sich nicht in Wasser, in jedem Verhältniss in Weingeist und Aether löst. Der Anisaldehyd verwandelt sich an der Luft und mit heisser Salpetersäure oder schmelzendem Kalihydrat in Anissäure, mit Chlor und Brom in Substitutionsproducte, wird von Phosphorchlorid heftig angegriffen und liefert verschiedene Zersetzungsproducte, löst sich bei längerem Kochen in concentrirter Kalilauge und wird von weingeistigem Kali in Anisalkohol und Anissäure zerlegt; mit Ammoniak entsteht Anishydramid, mit Schwefelammonium Sulfanisaldehyd, C_8H_8SO, ein weisses Pulver.

Bromanisaldehyd, $C_8H_7BrO_2$ (Cahours, Ann. 56, 307). — Auf Anisaldehyd lässt man Brom (aber nicht im Ueberschuss) einwirken, wäscht das Product rasch mit Aether, presst es zwischen Papier und krystallisirt aus Aether um. — Weisse, seidenartige Nadeln, die fast unzersetzt destilliren und beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in Bromkalium und anissaures Kalium zerfallen.

Anisolschweflige Säure, $\left.\begin{matrix} SO'' \\ (C_8H_7O)H \end{matrix}\right\} O_2$ (Bertagnini, Ann. 85, 189). — Das Ammonium- und Kaliumsalz sind krystallisirende Verbindungen, das Natriumsalz, $2(C_8H_7NaSO_3) + H_2O$, bildet farblose, glänzende Blättchen, die in Wasser und Weingeist löslich sind, beim Kochen mit Wasser oder mit Säuren und Alkalien Anisaldehyd abscheiden, mit Brom eine krystallinische Verbindung (Bromanisaldehyd?) bilden, die sich mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigt und mit Ammoniak behandelt Anishydramid abscheidet.

Anishydramid, $\left.\begin{matrix} C_8H_8O \\ C_8H_8O \\ C_8H_8O \end{matrix}\right\} N_2$ (Cahours, Ann. 56, 309. Bertagnini 88, 128). — Die nach längerem Stehen aus einer Mischung des Anisalde-

hyds mit dem vier- bis fünffachen Ammoniak sich abscheidenden Krystalle werden abgepresst und aus Weingeist oder Aether umkrystallisirt. — Farblose, harte Prismen, die bei 120° schmelzen, bei 165° bis 170° in Anisin übergehen, sich nicht in Wasser, aber in erwärmter Salzsäure lösen und daraus beim Erkalten krystallisiren.

Anisin, $C_{24}H_{24}N_2O_3$ (Bertagnini, l. c.). — Anishydramid wird 2 Stunden auf 165° bis 170° erhitzt, das Product in heissem Weingeist gelöst und mit Salzsäure vermischt und die beim Erkalten sich abscheidende Krystallmasse von salzsaurem Anisin mit Kalilauge oder Ammoniak zersetzt. — Durchsichtige Krystalle von bitterem Geschmack und alkalischer Reaction, die sich kaum in kochendem Wasser, wenig in Aether, leichter in Weingeist lösen. — Salzsaures Anisin, $C_{24}H_{24}N_2O_3, HCl$, bildet weisse, glänzende Nadeln, die bei 100° entweichendes Krystallwasser enthalten, sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist lösen und mit Platinchlorid eine in glänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, $C_{24}H_{24}N_2O_3, HCl, PtCl_2$, bilden.

§. 491. Anethol, $C_{10}H_{12}O$. — In dem Anis- (Pimpinella Anisum), Fenchel- (Anethum Foeniculum), Esdragon- (Artemisia Dracunculus) und Sternanisöl (Illicium anisatum) kommt diese Verbindung zugleich mit geringen Mengen eines Kohlenwasserstoffs, $C_{10}H_{16}$, vor. Es sind verschiedene Varietäten des Anethols zu unterscheiden, denn bald ist es krystallinisch, bald ölförmig und auch im Siedepunkte finden sich Abweichungen. Untersucht wurde es namentlich von Dumas (Ann. 6, 253), Blanchet und Sell (Ann. 6, 287), Cahours (Ann. 41, 46), Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 27, 232) und Gerhardt (Journ. f. prakt. Chem. 36, 267).

Festes Anethol. — Das bei 0° erstarrte Anis-, Fenchel- oder Sternanisöl wird zwischen Fliesspapier gepresst und der Rückstand mehreremal aus Weingeist umkrystallisirt. — Weisse, bei 0° zerreibliche Krystalle, die nach Anisöl riechen, bei 20° schmelzen, bei 220° oder etwas darüber unzersetzt sieden und bei 12° das spec. Gew. 1,044 besitzen.

Flüssiges Anethol. — Fenchelöl oder Esdragonöl werden der fractionirten Destillation unterworfen und das zuletzt Uebergehende so oft rectificirt bis es constanten Siedepunkt besitzt. — Das Anethol aus Fenchelöl wird bei —10° nicht fest, ist leichter als Wasser und siedet bei 225°. — Das aus Esdragonöl besitzt bei 15° das spec. Gew. 0,945 und siedet bei 206°.

Das Anethol bildet mit Salzsäure eine flüssige Verbindung, $C_{10}H_{12}O, HCl$. Von concentrirter Phosphorsäure, Phosphorsäureanhydrid, geringen Mengen concentrirter Schwefelsäure, Jod, einer Auflösung von Jod in Jodkalium, von Zinnchlorid wird das Anethol in das isomere Anisoin verwandelt.

Verdünnte Salpetersäure verwandelt das Anethol zuerst in ein bei etwa 225° siedendes Oel, das sich mit saurem schwefligsaurem Natrium zu thianisoinsaurem Natrium — $C_{10}H_{13}NaSO_4$ — vereinigt (Städeler und Wächter, Ann. 116, 161. Siehe unten). Beim Erhitzen mit stärkerer Salpetersäure entsteht zuerst Anisaldehyd, dann Anissäure; ebenso wirkt chromsaures Kalium und Schwefelsäure. — Bei längerem

Stehen mit etwas Weingeist und saurem schwefligsaurem Kalium wird Anisaldehyd gebildet. — Wässriges und weingeistiges Kali, sowie schmelzendes Kalihydrat verändern das Anethol nicht; beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300° im zugeschmolzenen Rohre soll eine eigenthümliche Säure entstehen.

Chlor erzeugt aus dem Anethol klebrige, zähe Substitutionsproducte. Brom bildet Tribromanethol, $\text{Ɵ}_{10}H_9Br_3\text{Θ}$, das aus Aether in glänzenden Krystallen anschiesst, sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist löst und etwas über 100° zersetzt wird. Phosphorchlorid erzeugt ein nicht unzersetzt destillirbares Oel, wahrscheinlich $\text{Ɵ}_{10}H_{12}Cl_2$.

Anisoin, $\text{Ɵ}_{10}H_{12}\text{Θ}$ (Gerhardt, Cahours, Laurent l. c. Will und Rhodius, Ann. 65, 230. Kraut und Uelsmann, Journ. f. prakt. Chem. 77, 490). — Anethol wird mit Antimonchlorür behandelt, bis es roth geworden ist, dann mit Wasser gekocht, der weisse Absatz zwischen Papier gepresst und durch Lösen in wenig Aether und Fällen mit schwachem Weingeist gereinigt. — Das Anisoin ist ein weisses, geruchloses Pulver, das durch freiwilliges Verdunsten seiner ätherischen Lösung in kleinen Nadeln erhalten werden kann, schmilzt bei 140° bis 145°, zerlegt sich bei der Destillation in Metanethol und Metanetholcampher, ist schwerer als Wasser und löst sich in Aether, aber nicht in Wasser oder Weingeist. Bei 100° wird es von Chlorgas in Bichloranisoin übergeführt und beim Auflösen in rauchender Salpetersäure in Binitroanisoin, $\text{Ɵ}_{10}H_{10}(N\text{Θ}_2)_2\text{Θ}$, verwandelt; letzteres wird durch Wasser aus der Lösung als schneeweisses, stark elektrisches Pulver gefällt, das beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak entwickelt und in humusartige Substanzen übergeführt wird.

Metanetholcampher, $\text{Ɵ}_{10}H_{12}\text{Θ}$, entsteht nach Gerhardt (l. c.) bei der trocknen Destillation des Anisoins und setzt sich im Halse der Retorte ab, oder beim Auftropfen von Anethol auf schmelzendes Chlorzink. — Er bildet farblose, geruchlose Krystalle, die über 100° schmelzen, zu einer strahlig warzigen Masse erstarren und unverändert destilliren.

Metanethol, $\text{Ɵ}_{10}H_{12}\text{Θ}$ (Gerhardt l. c.). — Entsteht gleichzeitig mit der vorigen Verbindung, welche auch durch wiederholte Destillation über Chlorzink in diese übergeführt wird. — Farbloses, weinartig riechendes Oel, von 0,954 spec. Gew. bei 25°, welches bei 206° siedet und sich mit carminrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von

Metanetholschwefelsäure, $\text{Ɵ}_{10}H_{12}S\text{Θ}_4$ (?), löst. Diese Säure entsteht auch bei der Lösung des Anethols in dem Drei- bis Vierfachen concentrirter Schwefelsäure. Die mit Wasser verdünnte und mit kohlensaurem Barium neutralisirte Lösung lässt nach dem Filtriren und Abdampfen das metanetholschwefelsaure Barium als gelbliche, amorphe, gummiartige Masse, die sich in Wasser und Weingeist leicht löst und mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung giebt. — Die Metanetholsäure soll auch bei Erhitzen des Thymols mit überschüssiger Schwefelsäure auf 240° entstehen (Lallemand, Ann. 102, 119).

§. 492. Thianisoinsäure, $\text{Ɵ}_{10}H_{14}S\text{Θ}_4$. — Die Säure wurde von Limpricht (Ann. 97, 364) entdeckt und Anisoinsäure genannt, aber

der Schwefelgehalt derselben übersehen; Städeler und Wächter (Ann. 116, 161) ermittelten die wahre Zusammensetzung. — Anisöl wird mit dem dreifachen Volum Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. etwa eine Stunde gekocht, das gebildete schwere ölförmige Product destillirt und das bis 280° Uebergehende (der grösste Theil siedet zwischen 215° bis 245°) mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium und etwas Weingeist mehrere Tage erwärmt und häufig geschüttelt. Das Oel vermindert sich allmälig und es scheiden sich Krystalle von thianisoinsaurem Natrium ab, die abgepresst und aus siedendem Weingeist umkrystallisirt werden. Die concentrirte Lösung dieses Salzes scheidet auf Zusatz eines Bariumsalzes thianisoinsaures Barium ab, woraus mit Schwefelsäure die freie Säure gewonnen wird. — Die Thianisoinsäure ist eine krystallinische, in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche Masse, schmeckt stark sauer und etwas adstringirend und zuletzt süss, schmilzt schon unter 100° und erstarrt wieder krystallinisch, verliert bei 100° das Krystallwasser und erstarrt dann amorph, zersetzt sich in höherer Temperatur unter Aufblähen, Verkohlung und Entwickelung von schwefliger Säure und öliger, beim Erkalten erstarrender Tropfen. — Die Thianisoinsäure bildet mit den meisten Basen krystallisirbare, in Wasser leicht, in Weingeist schwer, in Aether nicht lösliche Salze, die durch Säuren schwierig zersetzt werden.

Thianisoinsaures Natrium, $C_{10}H_{13}NaSO_4 + H_2O$. Es krystallisirt in zarten, glänzenden Blättchen, die gewöhnlich warzenförmig verwachsen sind, löst sich in etwa 6,5 Th. kaltem Wasser und verwittert unbedeutend an der Luft. — Thianisoinsaures Barium, $2(C_{10}H_{13}BaSO_4) + 3H_2O$. Beim Erkalten der heissen, wässrigen Lösung krystallisirt es in prächtigen, sternförmigen Gruppen und schiesst aus der Lösung in heisser Salzsäure unverändert an. — Die concentrirte Lösung des Natriumsalzes giebt mit basisch essigsaurem Blei sogleich einen Niederschlag, nach dem Vermischen mit Bleizucker, schwefelsaurem Kupfer und salpetersaurem Silber krystallisiren nach längerem Stehen das Blei-, Kupfer- und Silbersalz heraus.

§. 493. Veratrumsäure, $C_9H_{10}O_4$. — Sie steht vielleicht zu der mit der Anissäure homologen aber noch nicht benannten Säure, $C_9H_{10}O_3$ (§. 489), in demselben Verhältniss, wie die Salicylsäure zur Carbobrenzcatechinsäure (§. 466). Das Verhalten bei der Destillation scheint für diese Ansicht einen Beleg zu liefern:

$$\underset{\text{Homolog der Anissäure.}}{C_9H_{10}O_3} = CO_2 + \underset{\text{Phenetol.}}{C_8H_{10}O}.$$

$$\underset{\text{Veratrumsäure.}}{C_9H_{10}O_4} = CO_2 + \underset{\text{Veratrol.}}{C_8H_{10}O_2}$$

Die Ueberführung der Jodanissäure in Veratrumsäure würde hierfür den Beweis liefern.

Die Veratrumsäure wurde 1839 von E. Merck (Ann. 29, 188) im Sabadillsamen entdeckt, von Schrötter (ibid.) analysirt und später von W. Merck (Ann. 108, 58) wieder untersucht. — Der Samen wird mit Weingeist und etwas Schwefelsäure ausgezogen, der Auszug mit Kalk vermischt und vom Filtrat der Weingeist abdestillirt; die über dem ausgeschiedenen Veratrin stehende Flüssigkeit wird mit Salzsäure übersättigt und die nach einigen Stunden angeschossene Veratrinsäure aus Weingeist umkrystallisirt (240 Kilogr. Samen liefern etwa 40 Gr. Säure). — Farblose Säulen, nicht löslich in Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in

kochendem Wasser und in Weingeist; bei vorsichtigem Erhitzen schmelzen sie zuerst und liefern dann ein krystallinisches Sublimat, ohne dass sich Kohle abscheidet. — Die Verbindungen der Veratrumsäure mit Alkalien sind leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisiren; Blei- und Silberlösung bringen in den Lösungen der veratrumsauren Alkalien weisse Niederschläge hervor; der Silberniederschlag ist $C_9H_9AgO_4$ zusammengesetzt. — Veratrumsäure-Aethyläther, $C_9H_9(C_2H_5)O_4$ (Will, Ann. 37, 198). Er bildet sich bei Behandlung der weingeistigen Lösung der Veratrumsäure mit Salzsäuregas und ist eine strahlig krystallinische, zerreibliche Masse, die aus Weingeist in glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln anschiesst, fast geruchlos ist, sich kaum in Wasser löst und bei 42° unter Wasser schmilzt. Das spec. Gew. bei 18° ist 1,141.

Starke Salpetersäure löst die Veratrumsäure unter Wärmeentwickelung und Wasser fällt gelbe Nitroveratrumsäure, $C_9H_9(NO_2)O_4$, die aus Weingeist in kleinen, gelben Krystallblättchen anschiesst, sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist löst und sich über 100° zersetzt. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure bildet sich Binitroveratrumsäure, die aus weingeistiger Lösung in schwach gelb gefärbten Nadeln anschiesst. — Chlor und Brom erzeugen aus der Veratrumsäure unter heftiger Einwirkung harzige Substitutionsproducte; Phosphorchlorid wirkt nicht auf die Säure ein.

Bei gelindem Erwärmen mit dem dreifachen Gewichte Baryt entsteht unter heftiger Reaction Veratrol, $C_8H_{10}O_2$, und kohlensaures Barium. Das Veratrol ist ein angenehm riechendes, farbloses Oel, das bei + 15° krystallinisch erstarrt, zwischen 202° bis 205° siedet, bei 15° das spec. Gew. 1,086 besitzt und von Alkalien und schwachen Säuren nicht verändert wird. Salpetersäure verwandelt es zuerst in Nitroveratrol, das aus weingeistiger Lösung in gelben Blättchen anschiesst, dann in Binitroveratrol, $C_8H_8(NO_2)_2O_2$, das in langen, gelben Nadeln krystallisirt, über 100° schmilzt und sich unter Zersetzung verflüchtigt. Brom bildet das Bibromveratrol, $C_8H_8Br_2O_2$, weisse Prismen, die nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind, bei 92° schmelzen und sich in höherer Temperatur ohne Zersetzung verflüchtigen. Bei längerer Einwirkung des Broms entstehen höhere, nicht mehr krystallisirende Substitutionsproducte. — Chlor wirkt wie Brom. — Phosphorchlorid, Salzsäure, salpetersaures Silber und saures schwefligsaures Natrium lassen das Veratrol unverändert, Kalium verwandelt es ohne Wasserstoffentwickelung in eine gallertartige Masse.

Zimmtgruppe.

§. 494. Die Zimmtsäure steht zur Benzoesäure in dem Verhältniss, wie die Oelsäure zur Palmitinsäure (§. 215): Oelsäure zerlegt sich beim Schmelzen mit Kalihydrat in Palmitinsäure und Essigsäure, Zimmtsäure zerlegt sich nach derselben Gleichung in Benzoesäure und Essigsäure:

$$\underset{\text{Zimmtsäure.}}{C_9H_8O_2} + 2\,H_2O = \underset{\text{Benzoesäure.}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2} + 2\,H.$$

Noch zwei Reactionen geben Aufschluss über die Natur der Zimmtsäure:

Zimmtsäure bildet sich beim Erhitzen des Bittermandelöls mit Acetylchlorür:

$$C_7H_6O + C_2H_3O, Cl = C_9H_8O_2 + HCl;$$

Bittermandelöl. Acetylchlorür. Zimmtsäure.

Zimmtsäure entsteht beim Erhitzen des benzoesauren Bariums mit Chloraceten (S. 279):

$$C_7H_5BaO_2 + C_2H_3Cl = C_9H_8O_2 + BaCl.$$

Benzoesaures Barium. Chloraceten.

Das Radical der Zimmtsäure besteht aus den Radicalen Benzoyl + Acetyl — HO:

$$C_7H_5O + C_2H_3O - HO = C_9H_7O.$$

Benzoyl. Acetyl. Cinnamyl.

Das Auftreten von Benzoyl- und Acetylverbindungen bei sehr vielen Metamorphosen der Zimmtsäure findet hierin seine Erklärung.

Die in nächster Beziehung zur Zimmtsäure stehenden Verbindungen sind bekannt:

$$C_9H_{10}O - C_9H_8O - C_9H_8O_2;$$

Zimmtalkohol. Zimmtaldehyd. Zimmtsäure.

ferner der bei Destillation der Zimmtsäure mit Basen entstehende Kohlenwasserstoff:

$$C_9H_8O_2 = CO_2 + C_8H_8.$$

Zimmtsäure. Cinnamol.

Die charakteristischen Eigenschaften dieser Körper gleichen denen des Benzylalkohols, des Benzaldehyds, der Benzoesäure und des Benzols.

§. 495. **Styrol, Cinnamol,** C_8H_8. — Es wurde zuerst von Bonastre (1831) und Simon (Ann. 31, 265) bei der Destillation des flüssigen Storax mit Wasser oder Sodalösung, dann von Mulder (Journ. f. prakt. Chem. 15, 307) beim Durchleiten des Zimmt- oder Cassiaöls durch ein rothglühendes Rohr, von Gerhardt und Cahours (Ann. 38, 96) bei der Destillation der Zimmtsäure mit Aetzbaryt und von Hempel (Ann. 59, 316) bei Destillation des zimmtsauren Kupfers und beim Durchleiten des Zimmtsäuredampfes durch eine zum schwachen Rothglühen erhitzte Glasröhre gewonnen; von Scharling (Ann. 97, 184) wurde bei der Destillation des Perubalsams mit Bimstein und von Glénard und Boudault (Journ. f. prakt. Chem. 33, 459) bei Destillation des Drachenblutes Styrol erhalten, welches letztere sie nur in Form von Metastyrol kennen lernten, und Draconyl nannten; erst von Blyth und Hofmann (Ann. 53, 325) wurde es für Styrol erkannt. Die letztgenannten Chemiker haben vorzüglich das Styrol und Metastyrol unter-

sucht. — Die charakteristische Eigenschaft des bei Destillation des flüssigen Storax mit Sodalösung übergehenden Styrols, sich beim Erhitzen auf 200° in festes Metastyrol zu verwandeln, wurde nicht bei dem aus Zimmtsäure mit Baryt dargestellten Styrol (Cinnamol) von Gerhardt und Cahours und von Blyth und Hofmann, dagegen bei dem aus zimmtsaurem Kupfer dargestellten Styrol von Hempel beobachtet. (Zimmtsäure mit Kalk destillirt giebt kein Styrol, sondern ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, worunter Benzol; Mitscherlich; Blyth und Hofmann.)

Der Dampf des Camphers über rothglühendes Eisen geleitet, liefert einen Kohlenwasserstoff, der Styrol zu sein scheint (d'Arcet, Journ. f. prakt. Chem. 13, 428).

Flüssiger Storax wird mit verdünnter Sodalösung destillirt, das auf dem Destillat schwimmende Oel abgehoben, mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt, wobei aber ein grosser Theil in Metastyrol verwandelt wird. Die Ausbeute fällt bei verschiedenen Sorten Storax sehr verschieden (zwischen 0,3 und 2 Proc.) aus. — 1 Th. Zimmtsäure wird mit 4 Th. Aetzbaryt bei gelinder Wärme destillirt.

Das Styrol ist ein wasserhelles, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Liquidum, das dem Benzol ähnlich riecht und brennend schmeckt, das spec. Gew. 0,924 besitzt, bei — 20° nicht fest wird und bei 145°,75 siedet; bei dieser Operation steigt, wenn etwa zwei Drittel übergegangen sind, plötzlich die Temperatur und der Rückstand wird fest (Metastyrol, vergl. oben Cinnamol). Ein mit Styrol getränkter Docht brennt mit glänzender, stark russender Flamme. Das Styrol löst sich kaum in Wasser, leicht in Aether, absolutem Alkohol, den flüchtigen Oelen und Schwefelkohlenstoff und löst selbst in der Wärme Schwefel und Phosphor reichlich. — Während nach Blyth und Hofmann das Styrol (aus Storax) kein (trocknes) Sauerstoffgas absorbirt, nimmt nach Scharling das Styrol (aus Storax) in 5 Monaten aus der Luft 17,2 Proc. auf und bildet Metastyrol und eine Säure, deren durch Fällung dargestelltes Silbersalz $C_6H_5AgO_2$ zusammengesetzt ist; das durch trockne Destillation des Perubalsams gewonnene Styrol (Cinnamol nach Scharling) nimmt dagegen nur 4 Proc. an Gewicht zu, bildet kein Metastyrol und eine Säure, die nicht Benzoesäure zu sein scheint. Chromsäure oder chromsaures Kalium und Schwefelsäure oxydiren in höherer Temperatur das Styrol zu Benzoesäure. — Kalt gehaltenes Styrol absorbirt Chlorgas und bildet damit zuerst Styrolchlorür, $C_8H_8Cl_2$; bei längerem Durchleiten des Chlors oder wenn zugleich das Sonnenlicht einwirkt, wird Salzsäure entwickelt und es ensteht ein zähflüssiges Substitutionsproduct des Styrols. Brom veranlasst beim langsamen Vermischen mit Styrol die Bildung von Styrolbromür, bei raschem Zusatz des Broms findet starke Erwärmung Statt und unter Bromwasserstoffentwickelung entsteht gleichfalls Styrolbromür. — Von starker Salpetersäure wird das Styrol in Nitrostyrol, (Bittermandelöl), Benzoesäure und Nitrobenzoesäure verwandelt. — Salpetrige Säure durch erhitztes Styrol geleitet erzeugt Nitrostyrol und eine nicht näher untersuchte in Wasser, Weingeist und Aether fast unlösliche krystallinische Substanz.

Rauchende Schwefelsäure verharzt das Styrol zum Theil und bildet damit zugleich eine der Sulfobenzolsäure wahrscheinlich entsprechende Säure.

Styrolchlorür, $C_8H_8Cl_2$ (Blyth und Hofmann, l. c.). — Diese Verbindung wird durch Einleiten von Chlor in kalt gehaltenes Styrol, so lange noch keine Chlorwasserstoffsäure auftritt, dargestellt, ist aber schwierig rein zu erhalten, weil sehr leicht die Einwirkung weiter geht und Wasserstoff durch Chlor substituirt wird. — Das Styrolchlorür ist eine Flüssigkeit, die im Geruch und Geschmack dem Styrolbromür gleicht und sich beim Erhitzen für sich oder mit Aetzkalk in Chlorwasserstoff und ein Oel, wahrscheinlich C_8H_7Cl, zerlegt. — Beim Erwärmen des Styrolchlorürs mit weingeistigem Kali entsteht ein schweres, angenehm riechendes, die Augen stark zu Thränen reizendes Oel, das mit Wasserdämpfen farblos überdestillirt werden kann, bei der Destillation für sich aber unter Salzsäureentwickelung zersetzt wird; es ist kein Chlorstyrol, C_8H_7Cl. Lässt man dieses Oel mit Wasser übergossen an der Luft stehen, so bilden sich Salzsäure und Benzoesäure (Kubel, Ann. 102, 238).

Styrolbromür, $C_8H_8Br_2$ (Gerhardt und Cahours, l. c. E. Kopp, Journ. f. prakt. Chem. 37, 284. Blyth und Hofmann, l. c.). — Brom wird langsam in geringem Ueberschuss zu Styrol gefügt, die krystallinische Masse mit wenig kaltem Weingeist gewaschen und aus einer Mischung von Alkohol und Aether umkrystallisirt. — Farblose Blätter oder Nadeln, von eigenthümlich gewürzhaftem, die Augen stark zu Thränen reizendem Geruch, die bei 67° schmelzen und oft weit unter dieser Temperatur erst wieder erstarren, auch in kochendem Wasser schmelzen, über 230° fast unzersetzt destilliren und sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösen. — Mit weingeistigem Kali bildet es Bromkalium und ein anderes bromhaltiges Product; bei Behandlung mit Salpetersäure verliert es alles Brom und giebt eine krystallisirende Substanz, wahrscheinlich Nitrobenzoesäure.

Nitrostyrol, $C_8H_7(NO_2)$ (Simon. Blyth und Hofmann, l. c.). — Styrol wird mit gewöhnlicher Salpetersäure so lange destillirt, wobei das Destillat fünf- bis sechsmal in die Retorte zurückgegossen wird, bis es braun geworden und zu Boden gesunken ist; nach dem Waschen mit Wasser zur Entfernung der Salpetersäure geht bei der Destillation mit Wasser das Nitrostyrol über. — Oder Styrol wird in rauchende Salpetersäure getropft und das mit Wasser gefällte und gewaschene Product mit Wasserdämpfen destillirt. — Das mit den Wasserdämpfen überdestillirte Nitrostyrol erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch und krystallisirt aus der Lösung in siedendem Alkohol beim Erkalten in grossen prachtvollen Prismen; es besitzt einen scharfen, zu Thränen reizenden Zimmtgeruch, verursacht auf der Haut Blasen und giebt bei der Destillation mit weingeistigem Kali Tropfen eines rothgelben Oels, welches kein Nitrostyrol mehr ist. — Durch Behandlung mit Schwefelammonium ist noch keine Basis aus dem Nitrostyrol dargestellt.

Metastyrol, C_8H_8 oder $C_{16}H_{16}$. — Von Glénard und Boudault (Journ. f. prakt. Chem. 33, 459), vorzüglich von Blyth und Hofmann (Ann. 53, 325) und auch von Simon (Ann. 31, 265) und Hempel (Ann. 59, 316) untersucht.

Bei der Destillation des Styrols verwandelt sich ein Theil in Metastyrol. Durch Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr auf 200° wird das Styrol in einer halben Stunde seiner ganzen Masse nach in Metastyrol verwandelt, bei 100° erfolgt diese Umwandlung erst in mehreren Tagen und bei gewöhnlicher Temperatur im Sonnenlichte in mehreren Wochen. — Das Metastyrol ist wasserhell, bricht das Licht sehr stark, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und mit dem Messer zu schneiden, wird in der Wärme weich und fadenziehend und destillirt bei starkem Erhitzen in einer kleinen Retorte als Styrol über. Es besitzt weder Geruch noch Geschmack, löst sich nicht in Wasser und Weingeist, quillt in Aether bis zu seinem 6- bis 8fachen Volum auf und löst sich nur in geringer Menge in demselben; auch Terpentinöl löst Spuren. — Concentrirte Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Einwirkung, in der Wärme entwickelt sich schweflige Säure, Chlor und Brom wirken langsam ein und schmelzendes Kalihydrat verwandelt es in Styrol. Gewöhnliche Salpetersäure zeigt selbst beim Sieden kaum Einwirkung, rauchende Salpetersäure löst dagegen das Metastyrol in der Siedhitze und verwandelt es in Nitrometastyrol.

Nitrometastyrol (?) (Blyth und Hofmann, Ann. 53, 316). — Die Analysen des Nitrometastyrols führen zur Formel $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$, wonach diese Verbindung aus $C_{16}H_{16}$ durch Oxydation eines Theils des Kohlenstoffs und Wasserstoffs entstanden wäre, während das Nitrosubstitut des Metastyrols $C_8H_7(NO_2)$ oder $C_{16}H_{14}(NO_2)_2$ zusammengesetzt sein müsste. — Man löst Metastyrol in einer Menge siedender rauchender Salpetersäure, welche gerade hinreicht, um es beim Erkalten gelöst zu erhalten, fällt mit Wasser und wäscht den käsigen Niederschlag erst mit Wasser, darauf mit Weingeist aus. — Das getrocknete Nitrometastyrol ist ein gelbliches, amorphes Pulver, das sich nicht in Wasser, Weingeist und Aether, dagegen in rauchender Salpetersäure und in Schwefelsäure löst. Bei gelindem Erhitzen verbrennt es mit schwacher Verpuffung unter Verbreitung des Geruchs nach Bittermandelöl. Mit Kalk destillirt scheidet sich viel Kohle ab und es entwickelt sich Ammoniak und ein Anilin enthaltendes Oel.

§. 496. Zimmtalkohol, Styrylalkohol (Styron), $\left.\begin{matrix}C_9H_9\\H\end{matrix}\right\}O$. — Er wird aus dem Styracin (Zimmtsäure-Styryläther) gewonnen und tritt auch in geringer Menge bei der Destillation des Zimmtaldehyds mit weingeistigem Kali auf. Der Zimmtalkohol wurde 1839 von Simon (Ann. 31, 274) entdeckt, von Toel (Ann. 70, 3), Strecker, der ihn zuerst als Zimmtalkohol erkannte (Ann. 70, 10; 93, 370), Wolff (Ann. 75, 299) und Ramdohr (Jahresber. 1858, 446) untersucht.

Styracin wird in einem kupfernen Gefäss mit concentrirter Kalilauge destillirt, wobei im Rückstande zimmtsaures Kalium bleibt und mit den Wasserdämpfen Zimmtalkohol übergeht. Oder man löst Styracin in kochendem weingeistigem Kali, filtrirt von ausgeschiedenem zimmtsaurem Kalium, fällt aus dem Filtrat mit Wasser Zimmtalkohol und noch unzersetztes Styracin, die man durch Destillation trennt:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_9H_7O\\C_9H_9\end{matrix}\right\}O}_{\text{Styracin.}} + H_2O = \underbrace{C_9H_8O_2}_{\text{Zimmtsäure.}} + \underbrace{C_9H_{10}O}_{\text{Zimmtalkohol.}}$$

Der Zimmtalkohol giebt bei der Destillation mit Wasser ein milchiges Destillat, aus dem er sich beim Stehen in der Kälte in langen, seideglänzenden Nadeln absetzt, die bei 33° schmelzen, beim Erkalten krystallinisch erstarren und bei 250° unzersetzt destilliren; er riecht sehr angenehm nach Hyacinthen. Er löst sich leicht in Weingeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen und ziemlich in Wasser.

In Berührung mit Platinschwarz und atmosphärischer Luft oxydirt er sich in einigen Tagen zu Zimmtaldehyd; Salpetersäure greift ihn schwierig an, bei der Destillation geht Bittermandelöl über und im Rückstand bleibt Benzoesäure; beim Erhitzen mit Braunstein oder chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oder Bleisuperoxyd und Kali entwickelt sich Bittermandelöl und im Rückstande bleibt Zimmtsäure. Mit Kalihydrat geschmolzen destillirt der Zimmtalkohol grösstentheils unzersetzt über. Rauchende Schwefelsäure färbt ihn purpurfarben und scheint Styrylschwefelsäure zu bilden, deren Bariumsalz löslich ist. — Die Lösung des Zimmtalkohols in Steinöl giebt mit gepulvertem Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff ein dem xanthogensauren Kalium (§. 170) ähnliches Salz, das sich aus wenig Wasser umkrystallisiren lässt, von vielem Wasser zersetzt wird (Scharling, Ann. 97, 91).

Styryläther entsteht bei mehrstündigem Erhitzen des Zimmtalkohols mit wasserfreier Borsäure auf 100° und bleibt nach Entfernung der Borsäure mit Sodalösung als hellgelbes, dickes, zimmtähnlich riechendes Oel, das schwerer als Wasser ist und sich bei der Destillation theilweise zersetzt.

Aethyl-Styryläther bildet sich aus Natriumalkoholat und Styrylchlorür und ist eine in sehr hoher Temperatur destillirbare Flüssigkeit.

Schwefelstyryl wird beim Mischen weingeistiger Lösungen von Zimmtalkohol und Schwefelkalium als gelbliches, übelriechendes, nicht destillirbares Oel gewonnen.

Styrylchlorür, $\left.\begin{matrix}C_9H_9\\Cl\end{matrix}\right\}$. — Trocknes Salzsäuregas wird auf krystallisirten Zimmtalkohol geleitet, der sich dabei verflüssigt; nach dem Erwärmen auf 100° wird mit Sodalösung und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. — Hell weingelbes Oel, zugleich nach Zimmtöl und Anisöl riechend, bei — 19° nicht erstarrend und sich bei der Destillation — auch im Vacuum — zersetzend.

Styryljodür, $\left.\begin{matrix}C_9H_9\\J\end{matrix}\right\}$. — Es bildet sich bei Einwirkung des Jodphosphors auf Zimmtalkohol und wird wie das Chlorür gereinigt. — Es ist schwerer als Wasser, riecht aromatisch und ist weder für sich, noch mit Wasserdämpfen destillirbar.

Styrylcyanür, $\left.\begin{matrix}C_9H_9\\Cy\end{matrix}\right\}$. — Styryljodür wird mit Cyankalium und Weingeist auf 100° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, dann Wasser und Kochsalz zum Inhalt gefügt, wodurch Styrylcyanür ausgeschieden wird (aus Styryl-

chlorür und Cyankalium konnte es nicht erhalten werden). — Gelbliches Oel, leicht in Aether, schwer in Weingeist, nicht in Wasser löslich. Bei Behandlung mit Kali verharzt das Styrylcyanür unter Bildung von Ammoniak; eine der Zimmtsäure homologe Säure, $Є_{10}H_{10}Θ_2$ — wie aus dem Benzylcyanür die Toluylsäure (§. 432) —, bildet sich nicht.

Styrylamin, $\left.\begin{matrix}Є_9H_9\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. — Chlorstyryl wird mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Weingeist längere Zeit auf 100° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt und das sich abscheidende salzsaure Styrylamin in wässriger Lösung mit Kali zersetzt. — Aus Aether krystallisirt das Styrylamin in kleinen farblosen Krystallen, die sehr bitter schmecken, leicht zu einem Oel schmelzen und sich schon bei 100° in alkalisch reagirenden Dämpfen verflüchtigen. — Salzsaures Styrylamin, $Є_8H_{11}N, HCl$, bildet Krystalle, deren Lösung mit Platinchlorid einen eigelben Niederschlag giebt.

§. 497. Zimmtsäure, $\left.\begin{matrix}Є_9H_7Θ\\H\end{matrix}\right\}Θ$. — Sie wurde schon früher (zuerst 1780) in dem über Zimmt destillirten Wasser und in den Absonderungen des Zimmtöls beobachtet, jedoch immer mit der Benzoesäure verwechselt, bis 1834 Dumas und Peligot (Ann. 14, 86) sie für eine eigenthümliche Säure erkannten. — Sie kommt im flüssigen Storax, im Tolu- und Perubalsam und in einigen Sorten Benzoeharz zugleich mit Benzoesäure vor, bildet sich durch Oxydation aus dem Zimmtaldehyd (Hauptbestandtheil des Zimmt- und Cassiaöls) und dem Zimmtalkohol (Styron), beim Kochen des Styracins (Zimmtsäure-Zimmtäther) mit concentrirter Kalilauge, beim Erhitzen des Bittermandelöls mit Chloracetyl (Bertagnini, Ann. 100, 125) und des Chloracetens (S. 279) mit benzoesaurem Barium (Harnitz Harnitzky, Ann. 111, 194).

Gleiche Molecüle Bittermandelöl und Acetylchlorür erhitzt man in dickwandigen Glasröhren etwa 24 Stunden auf 120° bis 130°, öffnet nach dem Erkalten vorsichtig, wobei Chlorwasserstoff in Menge austritt, und zieht die zähe Masse mit verdünntem Ammoniak oder kochendem Wasser aus; diese Auszüge setzen beim Ansäuern mit Salzsäure oder beim Erkalten Krystalle von Zimmtsäure ab (Bertagnini, l. c.). — Benzoesaures Barium und Chloraceten werden in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt; die resultirende harte Masse tritt an Aether Zimmtsäure ab (Harnitz-Harnitzky, l. c.) — Flüssiger Storax wird mit der Hälfte Soda und Wasser destillirt, wobei Styrol übergeht, die rückständige wässrige Lösung vom Harz colirt, mit soviel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass das gelöste Harz mit wenig Zimmtsäure herausfällt, und das Filtrat mit überschüssiger Schwefelsäure vermischt. Den Niederschlag löst man nochmals in Sodalösung, fällt wieder mit wenig Schwefelsäure etwas Harz heraus, zuletzt mit überschüssiger Schwefelsäure aus dem Filtrat die Zimmtsäure und löst diese nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen in Weingeist, woraus sie bei freiwilligem Verdunsten in grossen Krystallen anschiesst (Simon, Ann. 31, 265). Statt mit Sodalösung kann der Storax auch mit Kalilauge ausgekocht und zur Reinigung die Zimmtsäure aus heissem Wasser umkrystallisirt oder nach dem Trocknen der Destillation unterworfen werden. — Ganz ähnliche Verfahren dienen zur Gewinnung der Zimmtsäure aus Perubalsam und Tolubalsam.

Die Zimmtsäure krystallisirt aus Weingeist in farblosen, durchsichtigen Säulen, schmilzt (die Angaben des Schmelzpunktes liegen zwi-

schen 120⁰ bis 137⁰) und sublimirt bei gelindem Erhitzen und lässt sich in höherer Temperatur (die Angaben des Siedepunktes liegen zwischen 290⁰ bis 304⁰) fast unzersetzt destilliren; in Aether, Weingeist und kochendem Wasser ist sie leicht, in kaltem Wasser schwer löslich.

Beim Zusammenbringen mit Brom bildet die Zimmtsäure Bromzimmtsäure, beim Schmelzen mit Jod Jodzimmtsäure (Herzog, Journ. f. prakt. Chem. 29, 51). Bei Einwirkung des Chlors auf die trockne Zimmtsäure oder auf ihre wässrige oder alkalische Lösung, oder bei Behandlung der Zimmtsäure mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure, oder bei der Destillation mit Wasser und Chlorkalk entstehen Chlorzimmtsäure, Chlorbenzoesäure (ein Product der tiefer eingreifenden Zersetzung genannter Stoffe) und ein eigenthümliches, gewürzhaft riechendes, chlorhaltiges Oel (siehe unten). Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Zimmtsäure unter 60⁰ in Nitrozimmtsäure, über 60⁰ in Nitrobenzoesäure. Verdünnte Salpetersäure entwickelt zuerst Bittermandelöl, das auch beim Kochen der Zimmtsäure mit Bleisuperoxyd und Wasser, oder mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure erhalten wird (durch diese Reactionen unterscheidet man die Zimmtsäure sogleich von der Benzoesäure). Concentrirte Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid bilden mit der Zimmtsäure Sulfozimmtsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen unter Wasserstoffentwickelung essigsaures und benzoesaures Salz, bei trockner Destillation mit Kalk werden Kohlensäure, Cinnamol, Benzol und andere Producte erhalten. Ein Gemenge von zimmtsaurem und ameisensaurem Calcium liefert bei der trocknen Destillation Zimmtaldehyd.

Die Salze der Zimmtsäure gleichen denen der Benzoesäure, sie fällen aber die Eisenoxydlösungen gelb, nicht röthlich und geben beim Vermischen mit Manganoxydullösungen, so dass das Zimmtsäuresalz vorwaltet, einen weissen, bald gelb und krystallinisch werdenden Niederschlag, was bei den Benzoesäuresalzen nicht der Fall ist. Die Salze sind vorzüglich von Herzog (l. c.) untersucht.

Zimmtsaures Ammonium, $C_9H_7(NH_4)\Theta_2$, scheidet sich aus einer Lösung der Zimmtsäure in erwärmtem Ammoniak in luftbeständigen Krystallen ab, die beim Erhitzen unter Wasserentwickelung schmelzen, sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser lösen und beim Abdampfen der Lösung Ammoniak verlieren. — Zimmtsaures Barium, $C_9H_7Ba\Theta_2 + H_2\Theta$. Weisser Niederschlag, den Chlorbarium in der Lösung des zimmtsauren Ammoniums hervorbringt; er löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, daraus krystallisirend. — Zimmtsaures Calcium, $C_9H_7Ca\Theta_2 + H_2\Theta$. Wie das Bariumsalz. — Zimmtsaures Blei, $C_9H_7Pb\Theta_2$. Weisser, krystallinischer, sehr wenig löslicher Niederschlag. — Zimmtsaures Kupfer. Bläulichweisser Niederschlag, der bei 150⁰ Kohlensäure und Kohlenoxyd entwickelt, dann reines Cinnamol und von 180⁰ an auch Zimmtsäure liefert. — Zimmtsaures Silber, $C_9H_7Ag\Theta_2$. Weisser, am Lichte langsam violett werdender Niederschlag.

Zimmtsäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}C_9H_7\Theta\\CH_3\end{matrix}\right\}\Theta$. — Durch Sättigung der Lösung der Zimmtsäure in absolutem Weingeist mit Salzsäuregas und Destillation über Bleioxyd dargestellt, ist er ein angenehm gewürzhaft riechendes Oel von 1,106 spec. Gew. (bei ?), das bei 241⁰ siedet (E. Kopp, Journ. f. prakt. Chem. 37, 280).

Zimmtsäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_9H_7O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Wie der Methyläther darzustellen. — Leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von 1,0656 spec. Gew. bei 0°; sie siedet bei 266°,6 (Herzog; Marchand, Journ. f. prakt. Chem. 16, 429. E. Kopp l. c.).

Zimmtsäure-Benzyläther, $\left.\begin{matrix}C_9H_7O\\C_7H_7\end{matrix}\right\}O$. — Die im Perubalsam und Tolubalsam vorkommende und Cinnameïn genannte Verbindung ist nach Kraut (Ann. 107, 208) Zimmtsäure-Benzyläther. Untersucht wurde sie von Plantamour (Ann. 27, 329; 30, 341), Frémy (Ann. 30, 328) und Scharling (Ann. 74, 230; 97, 168). — Perubalsam wird mit Sodalösung ausgekocht und das Unlösliche mit Wasser ausgewaschen (um zimmtsaures Natrium zu entfernen), worauf sich der Rückstand in ein Harz und ein Oel scheidet; letzteres wird im Oelbade auf 170° erwärmt, mit Wasserdampf destillirt und der übergehende, etwas milchige Zimmtsäure-Benzyläther mit Chlorcalcium entwässert (Scharling). — Oder Perubalsam wird mit überschüssiger Kalilauge geschüttelt, Wasser zugesetzt, erwärmt, das sich abscheidende Oel mit Wasser gewaschen, in Weingeist gelöst und die weingeistige Lösung verdunstet, welches so oft wiederholt wird, als sich beim Abdampfen der Lösung noch Harz abscheidet (Plantamour).

Der Zimmtsäure-Benzyläther ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, schwach und angenehm riechendes Oel, das bei — 15° nicht fest wird, bei 305° (Plantamour; 340° bis 350° Deville) siedet und bei 14° das spec. Gew. 1,098 besitzt; er löst sich in Weingeist und Aether, kaum in Wasser. — Von weingeistigem Kali wird er in Zimmtsäure und Benzylalkohol zerlegt; mit Ammoniak entsteht eine krystallisirbare Verbindung; concentrirte Schwefelsäure verharzt ihn sogleich; Salpetersäure erzeugt ein gelbes Harz und Bittermandelöl; Chlor wird namentlich in der Wärme absorbirt und bei der Destillation gehen Chlorbenzoyl und ein Oel über.

Zimmtsäure-Styryläther, Styracin, $\left.\begin{matrix}C_9H_7O\\C_9H_9\end{matrix}\right\}O$. — Er kommt im flüssigen Storax und im Perubalsam vor, wurde 1827 von Bonastre entdeckt und vorzüglich von Frémy (Ann. 30, 335), Simon, Toel, Strecker und Wolff (vergl. §. 496) untersucht. — Flüssiger Storax wird mit Wasser destillirt, wobei Styrol übergeht, der Rückstand mehreremal mit Sodalösung zur Entfernung der Zimmtsäure ausgekocht und das zurückbleibende Harz mit kaltem Weingeist macerirt; es bleibt fast reines Styracin, das man aus Aether und Weingeist oder käuflichem Benzol umkrystallisirt. — Man digerirt bei höchstens 30° flüssigen Storax mit 5 bis 6 Th. verdünnter Natronlauge, wäscht und trocknet den entfärbten Rückstand und reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus ätherhaltigem Weingeist (Gössmann, Ann. 99, 376).

Farblose und geruchlose, zu Büscheln oder Kugeln vereinigte Nadeln, die bei 44° schmelzen, erst lange nach dem Erkalten wieder krystallinisch erstarren und im flüssigen Zustande bei 16°,5 das spec. Gew. 1,085 besitzen. Das Styracin ist nicht flüchtig und kriecht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt an den Wänden des Gefässes in die Höhe. Das Styracin löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in kochendem Weingeist und in Aether.

Bei Behandlung mit oxydirenden Substanzen liefert es Bittermandelöl und Benzoesäure, wird beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwickelung in zimmtsaures Kalium verwandelt und beim Kochen mit concentrirter Kalilauge oder weingeistigem Kali und Zimmtalkohol in Zimmtsäure zerlegt. — Trocknes Chlorgas, das man zuletzt bei 100° einwirken lässt, führt das Styracin in Chlorstyracin, $C_{18}H_{12}Cl_4O_2$, über, welches nach wiederholtem Lösen in Weingeist und Abscheiden durch Verdunstung eine gelbe, zähe, klebrige Masse ist; lässt man es längere Zeit mit weingeistigem Kali in Berührung, so zersetzt es sich in Chlorkalium, chlorzimmtsaures Kalium und ein chlorhaltiges Oel, das in Weingeist gelöst bleibt.

Chlorzimmtsäure, $C_9H_7ClO_2$. — Sie wurde von E. Kopp (Ann. 64, 372) bei Behandlung der Lösung der Zimmtsäure in kalter concentrirter Natronlauge mit Chlorgas erhalten (bei Erhöhung der Temperatur entsteht Chlorbenzoesäure); von Toel (Ann. 70, 7) aus Chlorstyracin mit Kali abgeschieden.

Weingeistige Lösungen des Chlorstyracins und Kalihydrats werden vermischt, die nach einiger Zeit abgeschiedenen Krystalle von chlorzimmtsaurem Kalium und Chlorkalium mit Weingeist gewaschen, gepresst, in wenig heissem Wasser gelöst und durch Salzsäure gefällt; die abgeschiedene Chlorzimmtsäure reinigt man durch Umkrystallisiren. — Lange, glänzende, biegsame Nadeln, die bei 132° schmelzen, in höherer Temperatur sublimiren, in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind und beim Kochen mit zur Lösung unzureichendem Wasser schmelzen. — Chlorzimmtsaures Barium, $2(C_9H_6BaClO_2) + H_2O$, wird aus dem Ammoniumsalz durch Chlorbarium gefällt; der Niederschlag in kochendem Wasser gelöst, krystallisirt daraus in glänzenden Blättern. — Chlorzimmtsaures Silber, C_9H_6AgClO. Aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag, der sich am Lichte färbt.

Bromzimmtsäure, $C_9H_7BrO_2$, wurde von Herzog durch Behandeln des zimmtsauren Silbers mit Brom, Ausziehen des Salzes mit Aether, Verdunsten der ätherischen Lösung, Behandlung des zurückbleibenden rothen oder gelben Oels mit Kali und Versetzen der kalischen Lösung mit Salzsäure in kleinen weissen Krystallen erhalten. (Bei der Behandlung des gelben Oels mit Kali bleibt ein farbloses, durchdringend nach Dill riechendes Oel ungelöst.)

Jodzimmtsäure, $C_9H_7JO_2$, bildet sich nach Herzog beim Zusammenschmelzen der Zimmtsäure mit Jod. Man kocht die dunkelbraune Masse bis zur Verflüchtigung des freien Jods mit Wasser, worauf beim Erkalten farblose Jodzimmtsäure herauskrystallisirt, die aus Weingeist in kleinen, sternförmigen Krystallen anschiesst und sich an der Luft etwas gelb färbt.

Nitrozimmtsäure, $C_9H_7(NO_2)O_2$. — Von Mitscherlich 1841 (Journ. f. prakt. Chem. 22, 192) entdeckt. — In 8 Th. durch Kochen von Untersalpetersäure befreiter und wieder abgekühlter concentrirter Salpetersäure trägt man 1 Th. feingepulverter Zimmtsäure mit der Vorsicht, dass die Temperatur bei der Reaction nicht über 60° steigt, wäscht die abgeschiedenen Krystalle mit kaltem Wasser und lässt sie aus einer Lösung in heissem Weingeist krystallisiren. — Kleine, schwach gelbliche Krystalle, bei etwa 270° schmelzend und wieder krystallinisch erstarrend, etwas über 270° unter Zersetzung kochend.

Die Nitrozimmtsäure löst sich kaum in kaltem, wenig in kochendem Wasser und schmilzt darin nicht zu einem Oel; 327 Th. absolu-

ter Weingeist von 20° lösen 1 Th. der Säure. — Mit Schwefelammonium behandelt liefert sie Carbostyryl (Chiozza, Ann. 83, 117). Nach E. Kopp (Ann. 64, 373) entstehen aus Nitrozimmtsäure und weingeistigem Schwefelammonium unter Abscheidung von Schwefel ein rothes Harz und ein farbloses, krystallisirendes Alkaloid, dessen Salze ebenfalls krystallisiren. — Von den Salzen der Nitrozimmtsäure sind nur die mit alkalischer Basis leicht löslich.

Nitrozimmtsaures Silber, $C_9H_6Ag(N\Theta_2)\Theta_2$. — Pulveriger Niederschlag.

Nitrozimmtsäure-Aethyläther, $C_9H_6(C_2H_5)(N\Theta_2)\Theta_2$. — Er bildet sich beim Erwärmen von 1 Th. Nitrozimmtsäure mit 20 Th. absolutem Alkohol und wenig Schwefelsäure auf 80° (Mitscherlich, l. c.), oder bei Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Zimmtsäureäther (E. Kopp, Journ. f. prakt. Chem. 41, 327). — Säulen, die bei 136° schmelzen und bei ungefähr 300° unter Zersetzung kochen.

Sulfozimmtsäure, $\left.\begin{array}{l} \overset{''}{S}\Theta_2 \\ C_9\overset{''}{H}_6\Theta \\ H_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l}\Theta\\ \\ \Theta\end{array}$. — Sie wurde 1839 von Marchand beobachtet und 1843 von Herzog (Journ. f. prakt. Chem. 29, 51) genauer untersucht. — In 8 bis 12 Th. rauchender Schwefelsäure löst man 1 Th. Zimmtsäure, verdünnt mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Barium, fällt das Filtrat mit basisch essigsaurem Blei, zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und verdunstet die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit bei 100° und im Vacuum. — Amorphe, blassgelbe Masse, aus weingeistiger Lösung in langen Säulen, die wahrscheinlich $3\,H_2\Theta$ enthalten, anschiessend; sie ziehen an der Luft Wasser an, ohne zu zerfliessen, und verwittern im Vacuum oder über 25° an der Luft. Die entwässerte Säure schmilzt beim Erhitzen und verkohlt in höherer Temperatur. Beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure entwickeln sich rothe Dämpfe und bei 50° scheiden sich Krystalle aus, die beim Erkalten verschwinden, beim Erhitzen wieder zum Vorschein kommen. Der Geruch nach Bittermandelöl tritt nicht auf, auch lässt sich keine freie Schwefelsäure nachweisen. — Die Sulfozimmtsäure ist zweibasisch; ihre Lösung und die ihrer löslichen Salze giebt mit basisch essigsaurem Blei und salpetersaurem Quecksilber(oxydul) Niederschläge.

Sulfozimmtsaures Barium. Neutrales, $C_9H_6Ba_2S\Theta_5 + H_2\Theta$. Wenig krystallinische Krusten, die bei 100° das Krystallwasser verlieren. — Saures, $C_9H_7BaS\Theta_5 + H_2\Theta$. Feine Nadeln, beim Kochen des neutralen Salzes mit verdünnter Salpetersäure entstehend; das Wasser entweicht bei 100°. — Sulfozimmtsaures Silber, $C_9H_6Ag_2S\Theta_5$. Das neutrale Bariumsalz wird mit schwefelsaurem Silber zersetzt und das Filtrat im Wasserbade, zuletzt im Vacuum verdunstet. Es bleibt eine in heissem Wasser, in Salpetersäure und Ammoniak leicht lösliche, spröde graue Kruste.

§. 498. Zimmtsäureanhydrid, $\left.\begin{array}{l} C_9H_7\Theta \\ C_9H_7\Theta \end{array}\right\}\Theta$ (Gerhardt, Ann. 87, 76). Auf 6 Th. zimmtsaures Natrium wendet man 1 Th. Phosphoroxychlorid an, wäscht das Product mit Wasser und kohlensaurem Natrium und krystallisirt aus siedendem Alkohol. — Aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pul-

ver, das bei 127° schmilzt, sich nicht in kaltem Wasser, kaum in kaltem Alkohol und wenig in kochendem Alkohol löst.

Nitrozimmtsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_9\text{H}_6(\text{N}\text{Ɵ}_2)\text{Ɵ}\\ \text{Ꞓ}_9\text{H}_6(\text{N}\text{Ɵ}_2)\text{Ɵ}\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}$ (Chiozza, Ann. 86, 260), ist schwierig frei von Nitrozimmtsäure zu erhalten und löst sich wenig in Aether. Ammoniak zerlegt es leicht in Nitrocinnamid und nitrozimmtsaures Ammonium.

Cinnamyl-Acetylanhydrid, $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_9\text{H}_7\text{Ɵ}\\ \text{Ꞓ}_2\text{H}_3\text{Ɵ}\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}$ (Gerhardt, l. c.). — Acetylchlorür wirkt heftig auf zimmtsaures Natrium und beim Waschen des Productes mit Sodalösung bleibt eine teigige Masse, welcher Aether das mit Zimmtsäure gemengte Anhydrid entzieht. — Es gleicht dem Benzoyl-Acetylanhydrid und ist sehr leicht zersetzbar.

Cinnamyl-Benzoylanhydrid, $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_9\text{H}_7\text{Ɵ}\\ \text{Ꞓ}_7\text{H}_5\text{Ɵ}\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}$ (Gerhardt, l. c.). — Auf 10 Th. zimmtsaures Natrium lässt man 7 Th. Chlorbenzoyl einwirken. — Dickes Oel von 1,184 spec. Gew. bei 23°, das bei der Destillation ein nach Cinnamen riechendes Liquidum und eine saure in Soda lösliche Substanz liefert; aus dem Oel setzen sich allmälig Krystalle von Benzoesäureanhydrid ab.

Cinnamylchlorür, $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_9\text{H}_7\text{Ɵ}\\ \text{Cl}\end{matrix}\right\}$. — Es entsteht bei der Destillation der Zimmtsäure mit Phosphorchlorid (Cahours, Ann. 70, 43) oder Erhitzen der Zimmtsäure mit Phosphorchlorür auf 60° bis 120° so lange sich Salzsäure entwickelt (Béchamp, Journ. f. prakt. Chem. 68, 489). — Bei 262° siedendes Oel von 1,207 spec. Gew. Mit Cyankalium oder Cyanquecksilber destillirt scheint Cinnamylcyanür zu entstehen, das aber nicht vollständig von Chlor zu befreien ist.

Cinnamid, $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_9\text{H}_7\text{Ɵ}\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{N}$, entsteht bei Einwirkung des trocknen Ammoniaks auf Cinnamylchlorür und krystallisirt aus heissem Weingeist in feinen Nadeln (Cahours) und setzt sich in grossen Krystallen ab, wenn Zimmtsäureäther längere Zeit mit wässrigem Ammoniak in Berührung gelassen wird (v. Uslar).

Nitrocinnamid, $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_9\text{H}_6(\text{N}\text{Ɵ}_2)\text{Ɵ}\\ \text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{N}$ (Chiozza, Ann. 86, 259). — Aus Nitrozimmtsäureäther oder Nitrozimmtsäureanhydrid und Ammoniak dargestellt bildet es weisse kurze Nadeln oder auch Körner und dünne Blättchen, bräunt sich bei 150°, schmilzt bei 155° bis 160°, kocht bei 260° unter Zersetzung, löst sich wenig in kaltem Weingeist, ziemlich in Aether.

Cinnanilid, Phenylcinnamid, $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_6\text{H}_5\\ \text{Ꞓ}_9\text{H}_7\text{Ɵ}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{N}$ (Cahours, Ann.

70, 44). — Aus Cinnamylchlorür und Anilin dargestellt bildet es feine, in warmem Alkohol leicht lösliche und leicht schmelzbare Nadeln.

§. 499. Carbostyril, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_9\overset{\prime\prime}{H}_6\Theta}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$ (Chiozza, Ann. 83, 117). — Nach §. 385 entstehen aus den Nitrosäuren bei Einwirkung reducirender Substanzen Alanine, indem 6 H ein- und $2\,H_2\Theta$ austreten; bei der Nitrozimmtsäure treten aber $3\,H_2\Theta$ aus und statt $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{C_9\overset{\prime\prime}{H}_6\Theta}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C_9\overset{\prime\prime}{H}_6\Theta}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$, wie man erwarten sollte, wird $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_9\overset{\prime\prime}{H}_6\Theta}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$ gebildet.

Nitrozimmtsäure wird in überschüssigem Schwefelammonium gelöst, einige Minuten zum Sieden erhitzt, mit Salzsäure in geringem Ueberschuss vermischt und das Filtrat in gelinder Wärme verdunstet. Es setzen sich kleine braune Krystalle ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden.

Weisse, seidenartig glänzende Nadeln, die beim Erhitzen schmelzen und wieder krystallinisch erstarren, in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren, sich ziemlich in kochendem Wasser, kaum in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen; in Salzsäure lösen sie sich etwas leichter als in reinem Wasser, aus heisser Salzsäure krystallisiren sie jedoch unverändert wieder heraus; von Ammoniak werden sie nicht, von concentrirter Kalilauge leicht und ohne Zersetzung gelöst; auch beim Erhitzen mit Schwefelsäure werden sie nicht verändert. Beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd entsteht eine in siedendem Wasser unlösliche Verbindung. Mit Kalihydrat im Röhrchen erhitzt entwickelt sich kein Ammoniak, aber an den Wandungen der Röhre verdichten sich Oeltröpfchen.

§. 500. Chlorhaltiges Oel aus Zimmtsäure (Stenhouse, Ann. 55, 3; 57, 79). — Es wurde durch Behandlung der Zimmtsäure mit Chlor in wässriger und alkalischer Lösung, mit Chlorkalk und mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium gewonnen. — Man destillirt Zimmtsäure mit gesättigter Chlorkalklösung, wäscht das übergegangene Oel mit wenig Wasser und destillirt es mit Wasser; es wird über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. — Farbloses, neutrales Oel, schwerer als Wasser, eigenthümlich gewürzhaft nach Bittermandelöl und Spiräaöl riechend, scharf und brennend schmeckend; es löst sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist. Bei der Destillation für sich wird es zersetzt, angezündet brennt es mit grüngesäumter Flamme, liefert beim Kochen mit Salpetersäure Nitrobenzoesäure, wird nicht von Ammoniak verändert, zersetzt sich aber beim Kochen mit Kalilauge unter Abscheidung von Chlorkalium. — Nach den Analysen scheint dieses Oel ein gechlorter Kohlenwasserstoff zu sein.

§. 501. Zimmtaldehyd, $\left.\begin{matrix}C_9H_7O\\H\end{matrix}\right\}$. — Er wurde 1834 von Dumas und Peligot (Ann. 12, 24) im Zimmtöl entdeckt und findet sich zugleich mit einem Kohlenwasserstoff in demselben und dem Cassiaöl des Handels (flüchtige Oele aus der Rinde von Cinnamomum aromaticum und zeylanicum). — Künstlich dargestellt ist er von Strecker (Ann. 93, 370) aus dem Zimmtalkohol, den er in einer flachen Schale in Berührung mit Platinschwarz der Luft aussetzte, von Piria (Ann. 100, 104) durch Destillation eines Gemenges von zimmtsaurem Calcium und ameisensaurem Calcium und von Chiozza (Ann. 97, 350) durch Sättigen eines Gemisches von Acetaldehyd und Bittermandelöl mit Salzsäure; wahrscheinlich bildet sich bei dieser Darstellung zuerst eine Verbindung, C_2H_3Cl oder C_7H_5Cl, welche sich dann mit dem unveränderten Aldehyd unter Salzsäurebildung zu Zimmtaldehyd verbindet, z. B.:

$$C_2H_3Cl + C_7H_6O = C_9H_8O + HCl.$$

Cassiaöl (oder Zimmtöl) schüttelt man mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium, lässt den entstandenen Krystallbrei auf einem Filter abtropfen und wäscht ihn nach dem Trocknen und Pulvern mit kaltem Alkohol; die wieder getrocknete Verbindung wird nach dem Lösen in warmem Wasser mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und der abgehobene Zimmtaldehyd entwässert und rectificirt.

Der Zimmtaldehyd ist ein farbloses Oel, schwerer als Wasser, und lässt sich im Vacuum und mit Wasserdämpfen unverändert überdestilliren. — An der Luft nimmt der Zimmtaldehyd Sauerstoff auf und verwandelt sich in Zimmtsäure; behandelt man mit oxydirenden Substanzen, z. B. heisser Salpetersäure, Chromsäure, Chlorkalklösung, schmelzendem Kalihydrat, so entstehen Bittermandelöl oder Benzoesäure und Essigsäure. Bei der Destillation des Zimmtaldehyds mit weingeistigem Kali geht ein nach Zimmtalkohol riechendes Oel in geringer Menge über (Limpricht). — (Zimmtalkohol scheint Mulder (Gmelin, Handbuch 6, 618) bei der Destillation des Zimmtöls mit starker Kalilauge erhalten zu haben, er fand das übergehende Oel zusammengesetzt: $C = 81{,}6$; $H = 7{,}0$; $O\,11{,}4$; Zimmtalkohol verlangt: $C = 80{,}6$; $H = 7{,}4$; $O\,11{,}9$.) — Der Zimmtaldehyd erwärmt sich beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure und Wasser fällt aus dem nicht über 50^0 erhitzten Gemenge harzige Producte. — Phosphorchlorid entwickelt mit Zimmtaldehyd Salzsäure, bei der Destillation tritt vollständige Zersetzung ein. — Bei sehr allmäligem Erhitzen im Chlorgasstrome verdickt sich der Zimmtaldehyd; destillirt man in diesem Gase, so entweicht Salzsäure und es geht zuerst ein Oel über, das mit Wasser oder Alkalien sich in Salzsäure und Benzoesäure oder Zimmtsäure zersetzt; in der Retorte bleibt ein kohliger Rückstand. Wird das Zimmtaldehyd vier- bis fünfmal im Chlorgasstrome destillirt, so erstarrt das Destillat zu schönen weissen Nadeln von Tetrachlorzimmtaldehyd, $C_9H_4Cl_4O$, der unverändert schmilzt und sublimirt, aus kochendem Weingeist krystallisirt und durch concentrirte Schwefelsäure oder Destillation in trocknem Ammoniakgas nicht verändert wird (Dumas und Peligot, Ann. 14, 50).

Die Lösung des Zimmtöls in vielem Wasser (Destillat der Cassiarinde mit Wasser) setzt auf Zusatz einer Lösung von wenig Jod in Jodkalium goldgelbe oder braune metallglänzende Nadeln ab, die nach Zimmt und Jod riechen, bei 28° schmelzen und unverändert erstarren, vollständig bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, in höherer Temperatur sich zersetzen, leicht löslich in Weingeist und Aether sind und daraus unverändert krystallisiren, von Wasser zersetzt, von Kali in Jodkalium, jodsaures Kalium und Zimmtöl zerlegt werden und mit Wasser und Eisen in Berührung Jodmetall und Zimmtöl bilden. Ihre procentische Zusammensetzung (wenn das gefundene Jodkalium als Verunreinigung angesehen wird) führt zur empirischen Formel $\mathrm{C}_{36}\mathrm{H}_{34}\mathrm{O}_3\mathrm{J}_2$ (Apjohn, Ann. 28, 314).

Der Zimmtaldehyd absorbirt 1 Mol. Salzsäuregas und verdickt sich damit; beim Erwärmen entweicht Salzsäure, Wasser und farbloses Oel und es bleibt ein harziger Rückstand (Dumas und Peligot, l. c. Mulder, Ann. 34, 158).

Mit concentrirter Salpetersäure vereinigt sich der Zimmtaldehyd beim Schütteln zu einer in langen durchsichtigen Säulen krystallisirenden Verbindung: $\mathrm{C}_9\mathrm{H}_8\mathrm{O}, \mathrm{NHO}_3$, die sich an trockner Luft unverändert hält, an feuchter Luft zu einer rothen, nach bitteren Mandeln riechenden Flüssigkeit zerfliesst, von Wasser in Salpetersäure und Zimmtaldehyd zerlegt wird, sich in Aether löst und aus einer Lösung in kochendem Weingeist in Krystallkörnern wieder anschiesst (Dumas und Peligot. Mulder).

Cinnamolschwefligsaure Salze sind von Bertagnini (Ann. 85, 271) und Gössmann (Ann. 100, 57) untersucht; sie werden durch Schütteln des reinen Aldehyds oder des Zimmt- oder Cassiaöls mit den Lösungen der sauren schwefligsauren Alkalien gewonnen. — Das Ammoniumsalz bildet weisse Krystalle, die durch Waschen mit kaltem Weingeist zu reinigen sind; sie verändern sich rasch beim Aufbewahren und liefern bei der Destillation mit Kalkhydrat verschiedene Zersetzungsproducte (siehe unten). Das Kaliumsalz besteht aus silberglänzenden, zusammengewachsenen Schuppen; sie sind luftbeständig und lösen sich leicht in kaltem Wasser und warmem Weingeist. — Das Natriumsalz krystallisirt aus kochendem Weingeist in langen, kugelförmig vereinigten Nadeln.

Hydrocinnamid, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_9\mathrm{H}_8\\ \mathrm{C}_9\mathrm{H}_8\\ \mathrm{C}_9\mathrm{H}_8\end{matrix}\right\}\mathrm{N}_2$ (Dumas und Peligot l. c. Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 27, 309). — Zimmtöl wird mit trocknem Ammoniak behandelt und das dickflüssige Product in erwärmtem Aetherweingeist gelöst, woraus beim Erkalten das Hydrocinnamid krystallisirt. — Farblose Säulen, oder seideglänzende Büschel, die sich an der Luft nicht verändern, in Wasser nicht, in Weingeist und Aether löslich sind, beim Erwärmen schmelzen und zu einer gummiartigen Masse wieder erstarren und bei trockner Destillation ein Oel und eine feste Substanz liefern. Das Hydrocinnamid soll (nach Laurent) durch kochende Salzsäure und kochendes weingeistiges Kali nicht, dagegen von kochender Salpetersäure zersetzt werden.

Die weingeistige Lösung des Hydrocinnamids scheidet bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff Sulfocinnamol, C_9H_8S, als weisses Pulver ab; dieselbe Verbindung entsteht aus weingeistiger Lösung des Zimmtöls und Schwefelammoniums (Cahours, Compt. rend. 25, 458).

§. 502. Bicinnamylamin, $\left.\begin{matrix}C_9H_7\\C_9H_7\\H\end{matrix}\right\}N$. — Von Gössmann 1856 (Ann. 100, 57) durch Erhitzen des cinnamolschwefligsauren Ammoniums mit Kalkhydrat dargestellt. Derselbe hält diese Basis für eine Nitrilbasis, für Triphenylamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, welches durch seine Versuche aber keineswegs wahrscheinlich gemacht wird. — Das bei möglichst niedriger Temperatur aus benzolschwefligsaurem Ammonium und Kalkhydrat gewonnene Destillat — ausser Bicinnamylamin Zimmtaldehyd, Benzol und andere Producte enthaltend — wird zur Entfernung des Ammoniaks und der flüchtigen Kohlenwasserstoffe mit Sodalösung gekocht, durch Waschen mit heissem Wasser vom Alkali befreit, getrocknet, in einer Wasserstoffatmosphäre einige Zeit erwärmt und dann zwischen 140° bis 150° in diesem Gase überdestillirt. — Farbloses, alkalisch reagirendes Oel, das schwach nach Zimmtöl riecht, schwerer als Wasser ist, sich schwierig in demselben, aber leicht in Alkohol und Aether löst. Es färbt sich an der Luft immer dunkler und auch die Salze verändern sich ebenso in wässriger und weingeistiger Lösung. — Salzsaures Bicinnamylamin wird durch starken Weingeist aus der Lösung der Basis in Salzsäure in glänzenden Blättchen gefällt. Weingeistige Platinchloridlösung fällt aus einer weingeistigen Lösung dieses Salzes gelbe Flocken, die mit Aetherweingeist gewaschen werden und beim Verdunsten ihrer weingeistigen Lösung über Schwefelsäure in braunen, glasglänzenden Krystallen, die $C_{18}H_{15}N, HCl, PtCl_2$ zusammengesetzt sind, anschiessen.

Die weingeistige Lösung des Bicinnamylamins giebt mit Platinchlorid einen hellbraunen, körnig krystallinischen Niederschlag, der sich leicht in Wasser und Weingeist löst und die Formel $C_{18}H_{15}N, PtCl_2$ besitzt.

Das Bicinnamylamin mit Jodäthyl in Röhren eingeschlossen, liefert bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 100° rasch zuerst Krystalltafeln, die wieder verschwinden und durch eine rothe Oelschicht ersetzt werden. Digerirt man dann den Inhalt der Röhren mit Weingeist und überschüssigem Silberoxyd, filtrirt und entfernt mit Salzsäure etwas gelöstes Silber, so fällt in geringer Menge zugesetztes Wasser das Aethylbicinnamylamin, $\left.\begin{matrix}C_9H_7\\C_9H_7\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$, als geruchloses, bitter schmeckendes Oel. Es reagirt alkalisch, löst sich leicht in Weingeist, schwer in Wasser und zersetzt sich beim Kochen der wässrigen Lösung unter Abscheidung von Oeltropfen. Seine Salze sind zerfliesslich.

Aus der Lösung des salzsauren Aethylbicinnamylamins fällt Platinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser gekocht zum Harz schmilzt und bei langsamem Verdunsten seiner Lösung in glasglänzenden, dunkelrothen Krystallen — $C_{20}H_{19}N, HCl, PtCl_2$ — anschiesst.

§. 503. Flüssiger Storax. — Braune, dickflüssige Masse von Liquidambor orientalis — in Arabien wachsend — abstammend. Es sind aus ihm abgeschieden Styrol, Zimmtsäure und Styracin (Zimmtsäure-Styryläther).

Schwarzer Perubalsam. — Er fliesst aus den Einschnitten, welche man in Myroxylon peruiferum — in San Salvador wachsender Baum — macht, ist dunkelbraun, von Syrupsconsistenz, riecht stark und angenehm und enthält Styrol, Zimmtsäure, Styracin und Cinnamein (Zimmtsäure-Benzyläther) und Harze.

Weisser Perubalsam wird aus den Früchten desselben Baumes gewonnen, welcher den schwarzen Balsam liefert. Er enthält das Myroxocarpin.

Tolubalsam wird von Myrospermum toluiferum erhalten. Er ist hellgelb, dünnflüssig, wird mit der Zeit dunkler und erhärtet, riecht nach Citronen und Jasmin. — Bei der Destillation mit Wasserdämpfen liefert er Tolen, $\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{16}$, bei trockner Destillation Toluol und ausserdem enthält er Zimmtsäure, Cinnamein und verschiedene Harze.

Tolen, $\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{16}$. — Von Deville (Ann. 44, 304), E. Kopp (Ann. 64, 372) und Scharling (Ann. 97, 71) untersucht. — Tolubalsam wird mit der Hälfte Wasser destillirt, das übergegangene Oel fractionirt destillirt und das zwischen 160° und 180° Uebergehende mit Kalihydrat entwässert, mit Natrium einige Tage stehen gelassen und rectificirt. — Das Tolen ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel, das bei 170° siedet, das spec. Gew. 0,858 besitzt, scharf schmeckt und dem Elemiharz ähnlich riecht. An der Luft absorbirt es Sauerstoff und wird dickflüssiger; auch beim Kochen mit Quecksilberoxyd oder mit Kali und Bleisuperoxyd wird es oxydirt; Brom verwandelt es in eine schwarze theerartige Masse.

Myroxocarpin. — Im weissen Balsam von Sonsonate und San Salvador findet sich nach Stenhouse (Ann. 77, 306) und Scharling (Ann. 97, 69) diese Substanz. — Sie scheidet sich bei Digestion des Balsams mit Weingeist nach 12 Stunden in Krystallen ab und wird durch Umkrystallisiren gereinigt. — Lange, dünne, zerbrechliche Säulen, ohne Geruch und Geschmack, bei 115° schmelzend und zu einem durchsichtigen Glase wieder erstarrend, in höherer Temperatur nur in geringer Menge sublimirend und grösstentheils in ein Harz und Essigsäure zersetzt werdend. Sie sind unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, löslich in Weingeist und Aether, namentlich in der Wärme. Salpetersäure zerlegt Myroxocarpin langsam in Oxalsäure und ein Harz, Pikrinsäure wird nicht gebildet. — Die Zusammensetzung stimmt annähernd mit der Formel $\mathrm{C}_{24}\mathrm{H}_{34}\mathrm{O}_{3}$.

§. 504. Cumarin, $\mathrm{C}_{9}\mathrm{H}_{6}\mathrm{O}_{2}$. — Es wurde 1820 von Vogel beobachtet und zuerst für Benzoesäure gehalten, später namentlich von Delalande (Ann. 45, 332) und Bleibtreu (Ann. 59, 177) untersucht. — Das Cumarin findet sich in der Tonkabohne, Melilotus officinalis, Asperula odorata, Anthoxantum odoratum und anderen Pflanzen.

Fein zerschnittene Tonkabohnen erhitzt man mit dem gleichen Volum Weingeist längere Zeit bis fast zum Sieden, filtrirt, behandelt den Rückstand noch einmal ebenso, destillirt von den Auszügen so viel Weingeist ab, bis sich Trübung zeigt, vermischt dann mit 4 Vol. Wasser, erhitzt damit zum Sieden und filtrirt durch ein genässtes Filter; beim Erkalten krystallisirt das meiste Cumarin rein heraus, der Rest beim Verdunsten der Mutterlauge (Gössmann, Ann. 98, 66). — Farblose, seideglänzende, harte Blättchen, von gewürzhaftem

Geruch und Geschmack, schmilzt beim Erhitzen (der Schmelzpunkt ist angegeben zu 40°, 50° und 120°), sublimirt in weissen Nadeln und kocht bei 270°. Das Cumarin ist schwerer als Wasser, in der Kälte kaum, in der Siedhitze leicht darin löslich und auch leicht löslich in Weingeist und Aether. — Von Brom und Chlor wird es in eine weisse, von Jodtinctur in eine gelbe, krystallinische Verbindung verwandelt, mit kalter rauchender Salpetersäure entsteht Nitrocumarin, bei längerem Kochen Pikrinsäure. — Anhaltendes Kochen mit concentrirter wässriger oder weingeistiger Kalilauge erzeugt aus dem Cumarin Cumarsäure:

$$\underset{\text{Cumarin.}}{C_9H_6O_2} + H_2O = \underset{\text{Cumarsäure.}}{C_9H_8O_3}.$$

Eingenommen findet es sich unverändert im Harn wieder.

Nitrocumarin, $C_9H_5(NO_2)O_2$ (Delalande, Bleibtreu l. c.). — Es bildet sich sogleich beim Auflösen des Cumarins in kalter rauchender Salpetersäure und wird durch Wasser in weissen Flocken gefällt. — Nach dem Umkrystallisiren besteht es aus feinen, seideglänzenden Nadeln, welche sich ziemlich schwer in Wasser, Weingeist und Aether in der Siedhitze lösen und beim Erkalten sogleich herauskrystallisiren, bei 170° schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren. — Es löst sich in Alkalien und die ammoniakalische Lösung giebt mit essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber ($C_9H_5(NO_2)O_2, Ag_2O$) pomeranzengelbe Niederschläge.

Das Nitrocumarin wird durch Wasserstoff im Status nascens und durch unterphosphorigsaures Kalium nicht verändert, von Schwefelammonium in weingeistiger Lösung in eine gelbe, zähe, lauchartig riechende Masse verwandelt, von Eisenfeile und Essigsäure aber in eine krystallisirende Basis, Cumaramin, $\left.\begin{matrix}C_9H_5O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}$ (Frapolli und Chiozza, Ann. 95, 252), übergeführt. — Lange, röthlichgelbe Nadeln, welche bei 168° bis 170° schmelzen, sich in höherer Temperatur in gelben Dämpfen verflüchtigen und zu blassgelben Blättchen verdichten und bei raschem Erhitzen als gelbes, beim Erkalten erstarrendes Oel überdestilliren, sie lösen sich in Weingeist und Wasser in der Wärme leicht, in der Kälte und auch in Aether nur wenig. Kochende Kalilauge zersetzt das Cumaramin. — Salzsaures Cumaramin krystallisirt in Blättchen und wird in wässriger Lösung von Platinchlorid gelb und krystallinisch gefällt:

$$C_9H_7NO_2, HCl, PtCl_2.$$

Cumarsäure, $\left.\begin{matrix}C_9H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O$ (Delalande, Bleibtreu l. c.). — Das Cumarin wird mit sehr concentrirter Kalilauge gekocht, die Masse in Wasser gelöst und mit einer Säure die Cumarsäure gefällt. — Durchsichtige, stark glänzende, spröde Blättchen, die sich leicht in Weingeist, Aether und kochendem Wasser lösen, bei 190° schmelzen, in höherer Temperatur zum Theil sublimiren, zum Theil sich zersetzen. — Die Cumarsäure reagirt sauer und treibt die Kohlensäure aus. — Das Ammoniumsalz

giebt mit salpetersaurem Silber einen gelbweissen, pulverigen Niederschlag: $C_9H_7AgO_3$.

Die Cumarsäure zerfällt beim Schmelzen mit Kalihydrat in Salicylsäure, Wasserstoff und wie es scheint Essigsäure:

$$C_9H_8O_3 + 2H_2O = C_7H_6O_3 + C_2H_4O_2 + H_2.$$

Dieser Reaction zufolge würde sich die Cumarsäure zur Salicylsäure verhalten, wie die Zimmtsäure zur Benzoesäure.

§. 505. Vanillin, $C_{10}H_6O_2$ (Gobley, Jahresber. 1858, 534). — Der krystallinische Ueberzug der Vanille besteht aus diesem Stoff. — Man versetzt den weingeistigen Extract der Vanille mit Wasser bis zur Syrupsconsistenz, schüttelt mit Aether und behandelt den Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung mit kochendem Wasser, welches beim Verdunsten Krystalle des Vanillin liefert; sie werden durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. — Harte, farblose lange Nadeln, stark nach Vanille riechend und süss schmeckend, bei 76° schmelzend, bei etwa 150° sublimirend, leicht in Alkohol und Aether, ziemlich in heissem Wasser, kaum in kaltem Wasser löslich. Die alkoholische Lösung röthet Lackmus; es löst sich in wässrigen Alkalien und wird durch Säuren wieder gefällt.

Indigogruppe.

§. 506. Diese Gruppe steht in naher Beziehung zur Salicylsäuregruppe, obgleich diese Beziehung noch nicht in rationellen Formeln für die Glieder der Indigogruppe ausgedrückt werden kann. Die Verwandtschaft beider Gruppen folgt daraus, dass bei vielen Metamorphosen der Indigoverbindungen Salicylsäure oder ihre Derivate erhalten werden. Es liefert z. B. das Indigblau beim Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure oder auch Anthranilsäure, welche von salpetriger Säure in Salicylsäure übergeführt wird, ferner beim Erhitzen mit Salpetersäure Nitrosalicylsäure, die auch bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf Isatin — ein Derivat des Indigblaus — entsteht.

Das Indigo benannte Farbematerial war schon den Alten bekannt und wurde im sechszehnten Jahrhundert häufiger in Europa von Ostindien eingeführt. Es wird gewonnen aus verschiedenen Indigofera-arten (I. tinctoria, I. anil, I. disperma u. s. w.), aus Isatis tinctoria (Waid), Nerium tinctorium, Polygonum tinctorium und anderen Pflanzen, und vorzüglich aus Bengalen, Madras, Manilla, Java, Brasilien, Caracas, den Antillen, Mexico, Aegypten und vom Senegal zu uns gebracht.

Zur Darstellung des Indigos aus der frischen Pflanze bringt man die Stengel und Blätter zur Blüthezeit in grosse Behälter und übergiesst sie einige Zoll hoch mit Wasser, worauf Gährung eintritt, die nach 12 bis 15 Stunden beendigt ist; man lässt die Flüssigkeit dann in andere Behälter fliessen und bringt sie durch Rühren und Schlagen möglichst mit der Luft in Berührung, bis sich sandartige Körner absetzen und sie klar wird; nach zwei bis drei Stunden zapft man die braune Flüssigkeit vom Bodensatz ab, kocht diesen drei bis vier Stunden in kupfernen Kesseln, presst ihn zwischen Tüchern aus, zerschneidet ihn in Würfel und trocknet ihn in der Wärme. — Aus den an der Sonne getrockneten Blät-

tern, die eine blaugraue Farbe angenommen haben müssen, gewinnt man den Indigo durch Uebergiessen derselben mit dem sechsfachen Volum Wasser, Abzapfen der Flüssigkeit nach zwei Stunden, Schlagen bis sie dunkelblau geworden ist und Absetzenlassen nach dem Zusatz von Kalkwasser.

Der färbende Bestandtheil des Indigos ist das Indigblau, welches in dem käuflichen Indigo zu 50 bis 90 Proc. vorkommt. Die übrigen noch wenig untersuchten Bestandtheile sind Indigroth, Indigbraun, Indigleim und Aschenbestandtheile. — In den Pflanzen ist das Indigblau nicht fertig gebildet enthalten, sondern entsteht erst während der Fabrikation. Man glaubte früher ziemlich allgemein, dass sich in den Pflanzen Indigweiss (siehe dieses) finde, welches durch Oxydation in Indigblau verwandelt werde; wahrscheinlicher ist nach neueren Untersuchungen von Schunck, dass in den Indigpflanzen ein Glucosid, Indican (§. 345), vorkommt, aus welchem durch Gährung Indigblau und andere Stoffe entstehen.

Indigblau. — Vergl. §. 507 u. f.

Indigroth. — Der mit Salzsäure oder Schwefelsäure, dann mit concentrirter Kalilauge ausgezogene gepulverte Indig wird nach dem Waschen mit Wasser und Weingeist ausgekocht, so lange sich dieser noch roth färbt; das beim Verdunsten des Weingeistes sich abscheidende alkalihaltige Indigroth wird in Wasser gelöst, mit Essigsäure gefällt, nochmals in Weingeist gelöst und durch Verdunsten desselben abgeschieden. — Es ist ein schwarzbraunes Pulver, unlöslich in verdünnten Säuren, Wasser und Alkalien (? siehe Darstellung), wenig löslich in Weingeist, mehr löslich in Aether; im luftleeren Raume erhitzt soll es ein farbloses Sublimat liefern, dann schmelzen und unter Sublimation von krystallinischem farblosem Indigroth verkohlen.

Das farblose Indigroth wird durch Digestion mit Weingeist von dem leichter löslichen Indigroth befreit und nochmals im luftleeren Raume sublimirt. — Farblose, glänzende Nadeln, unlöslich in Wasser und Alkalien, langsam löslich in Weingeist und Aether, durch verdünnte Salpetersäure sogleich roth gefärbt werdend (Berzelius, Lehrbuch).

Indigbraun ist schwerlich eine eigenthümliche Verbindung (Darstellung und Eigenschaften sind von Berzelius angegeben. Dessen Lehrbuch 3, 685).

Der einzige werthvolle Bestandtheil des Indigos ist das Indigblau. Ein guter Indigo ist fest, gleichförmig, giebt ein reinblaues Pulver und nimmt beim Reiben mit einem harten Körper röthlichen Metallglanz an; genau lässt sich der Werth des Indigos aber nur auf chemischem Wege durch Bestimmung seines Gehalts an Indigblau ermitteln. Die für diesen Zweck vorgeschlagenen zahlreichen Methoden beruhen meistens darauf, dass die mit einer bekannten Menge des zu prüfenden Indigos dargestellte Lösung hinsichtlich ihrer Farbe mit einer anderen Lösung von bekanntem Gehalt verglichen wird, oder man oxydirende Flüssigkeiten von bekanntem Titer hinzufügt, bis die blaue Farbe verschwunden ist.

Nach Bolley (Ann. 75, 242) übergiesst man 1 Gr. gepulverten Indigo mit 10 Gr. rauchender Schwefelsäure, lässt unter häufigem Umrühren sechs bis acht Stunden stehen, bringt in einer etwa 1 Liter fassenden Schale mit Wasser und 50 Gr. starker Salzsäure zum Sieden, wobei das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wird, und setzt aus einer Bürette so lange eine titrirte Auflösung von chlorsaurem Kalium (0,25 Gr. in 100 Cc. Wasser gelöst) hinzu, bis die Flüssigkeit keinen Schimmer von Grünbraun mehr zeigt, sondern rein

rothbraun geworden ist. Je mehr chlorsaures Kalium verbraucht wird, desto besser ist der geprüfte Indigo und durch Vergleichung mit Indigoproben von bekannter Güte kann der Werth festgestellt werden. Sehr ähnlich sind die übrigen Methoden, man hat noch zur Oxydation andere Stoffe benutzt: chromsaures Kalium (Penny), Chlorkalk (Schlumberger), übermangansaures Kalium (Mohr) u. A.

In der Färberei wird der Indigo in Schwefelsäure aufgelöst angewandt — Sächsischblaufärben —, oder als Indigweiss in einer alkalischen Flüssigkeit gelöst — Küpenfärben. — Die letzte Art giebt die dauerhaftesten Farben. — Zur Darstellung der Indigküpe wird Indigo mit Eisenvitriol, gelöschtem Kalk und Wasser vermischt, wobei sich das abgeschiedene Eisenoxydul auf Kosten des Wassers in Eisenoxyd verwandelt und der Wasserstoff das Indigblau in Indigweiss überführt, welches sich im Kalkwasser auflöst; oder es wird Schwefelarsen mit Kalilauge und Indigo zusammengebracht, wobei arsensaures Kalium und Indigweiss entstehen; oder es wird Indigo mit einer kalischen Zinnoxydullösung vermischt; oder es wird Waid (Isatis tinctoria) in auf 90° erwärmtes Wasser gebracht, nach einiger Zeit Kalk, Indigo, etwas Kleie und Krapp zugesetzt, worauf Gährung eintritt und das dabei gebildete Indigweiss sich in der kalischen Flüssigkeit löst; zuweilen benutzt man auch faulenden Urin zur Darstellung der Indigküpe, wobei das auftretende Ammoniak als Lösungsmittel für das Indigweiss dient. — Das zu färbende Zeug wird in diese Lösungen des Indigweiss — Indigküpe — getaucht und dann der Luft ausgesetzt, wobei sich das entstehende Indigblau so fest auf der Faser absetzt, dass es nicht mehr abgewaschen werden kann.

Zum Sächsischblaufärben verdünnt man die Lösung des Indigos in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser, bringt reine Wolle hinein, wäscht diese, wenn sie alle löslichen Verbindungen aufgenommen hat, mit reinem Wasser und bringt sie darauf in eine verdünnte Alkalilösung; es lösen sich darin nur die färbenden Verbindungen des Indigblaus, während die anderen den Indigo verunreinigenden Verbindungen auf der Wolle haften bleiben; die Flüssigkeit — abgezogene Composition genannt — wird mit etwas Schwefelsäure angesäuert und zum Färben für feine Wolle und Seide benutzt.

§. 507. Indigblau, C_8H_5NO. — Es scheint zuerst von einem Engländer O'Brien 1789, dann von einem nicht genannten Engländer 1800 (Sherer's Allgem. Journ. d. Chem. 5, 399) durch Sublimation aus dem Indigo dargestellt zu sein und wurde später auf gleiche Weise von Chevreul (Schweigg. Journ. 5, 298), Le Royer und Dumas (ibid. 36, 277), Crum (ibid. 38, 23) und Anderen gewonnen. Aus einer alkalischen Lösung des Indigweiss (Indigküpe) wurde es 1843 von Fritzsche (Journ. f. prakt. Chem. 28, 193) im krystallisirten Zustande erhalten. — Ueber das Indigblau und seine Derivate sind zahlreiche Untersuchungen ausgeführt, die wichtigsten von Erdmann (Journ. f. prakt. Chem. 19, 321; 22, 257; 24, 1; Ann. 33, 129; 37, 341; 48, 254 und 281), Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 24, 2; 25, 430; 35, 108; 47, 159; Ann. 48, 254 und 281; 72, 282), Fritzsche (Journ. f. prakt. Chem. 23, 67; 28, 193; Ann. 44, 290) und Hofmann (Ann. 53, 11).

Zur Darstellung kleiner Mengen Indigblaues erhitzt man einige Gramme zerstossenen Indigo auf einem Uhrglas oder einer Silberschale gelinde und entfernt von Zeit zu Zeit das Netzwerk von Krystallen, welches sich an der Oberfläche bildet. — Oder man stellt auf nassem Wege durch Reduction ziemlich reines Indigblau dar und erhitzt dasselbe in einer kleinen luftleer gemachten Retorte; der obere Theil der Retorte wird abgesprengt und das in demselben befindliche Sublimat mit Aether gewaschen. — In einer 6 Liter haltenden Flasche

übergiesst man 120 Gr. Indigo und ebenso viel Traubenzucker mit heissem Weingeist, fügt 180 Gr. stärkste Natronlauge hinzu und füllt die Flasche unter Umschütteln vollständig mit heissem Weingeist. Nachdem sie gut verstopft einige Stunden gestanden hat wird die klare Flüssigkeit in eine grössere Flasche klar abgehebert und lose bedeckt stehen gelassen, worauf sich krystallisirtes Indigblau abscheidet, das auf einem Filter gesammelt und mit Weingeist und Wasser gewaschen wird.

Das sublimirte Indigblau besteht aus kleinen sechsseitigen Säulen, die bei auffallendem Lichte dunkelroth erscheinen, das auf nassem Wege dargestellte ist dunkelblau, wird aber beim Drücken kupferroth und metallisch glänzend. Es verdampft im luftleeren Raum und an offner Luft (bei etwa 288°) unzersetzt in purpurrothen Dämpfen, zersetzt sich jedoch beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen theilweise; es ist ohne Geruch und Geschmack, löst sich nicht in Wasser, Aether und in der Kälte in Weingeist, den fetten und flüchtigen Oelen; Weingeist und Terpentinöl lösen in der Siedhitze und fette Oele über 100° geringe Mengen; verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure, sowie verdünnte Alkalien wirken nicht lösend.

Concentrirte Schwefelsäure und noch leichter rauchende Schwefelsäure lösen das Indigblau mit blauer Farbe unter Bildung eigenthümlicher (gepaarter) Säuren. Von verdünnter Salpetersäure wird das Indigblau beim Kochen in Isatin:

$$\underset{}{C_8H_5NO} + O = \underset{\text{Isatin.}}{C_8H_5NO_2};$$

von concentrirter zuerst in Nitrosalicylsäure, zuletzt in Pikrinsäure verwandelt. Chromsäurelösung, übermangansaures Kalium und Bleisuperoxyd zerstören die Farbe des Indigblaus ebenfalls, wobei wahrscheinlich auch Isatin gebildet wird.

Beim Einleiten von Chlor in mit Wasser angerührtem Indigblau bilden sich Trichlorphenylalkohol und Trichloranilin (bei der Destillation mit den Wasserdämpfen übergehend), sowie Chlorisatin und Bichlorisatin (welche aus dem heissen wässrigen Auszuge des Rückstandes anschiessen); ausserdem entsteht noch ein braunes Harz. — Brom verhält sich ähnlich. Jod wirkt nur beim Erhitzen zersetzend auf das Indigblau. Salzsäure und chlorsaures Kalium erzeugen geringe Mengen Chloranil.

Concentrirte Kalilauge löst dss Indigblau beim Kochen ohne Gasentwickelung mit braungelber Farbe; nach Gerhardt bilden sich dabei isatinsaures Kalium und Indigweiss:

$$3\,C_8H_5NO + KHO + H_2O = \underset{\substack{\text{Isatinsaures}\\ \text{Kalium.}}}{C_8H_6KNO_3} + \underset{\text{Indigweiss.}}{C_{16}H_{12}N_2O_2}.$$

Nach Fritzsche erstarrt die Flüssigkeit nach anhaltendem Kochen beim Erkalten zu einer Krystallmasse von chrysanilsaurem Kalium und scheidet beim Uebergiessen mit Wasser Indigblau aus, von welchem beim Stehen der Lösung an der Luft noch viel erhalten wird. Dieses Verhalten ist nach der von Gerhardt gegebenen Erklärung — der die Chrysanilsäure für unreine Isatinsäure hält — leicht verständlich.

Beim Schmelzen des Indigblaues mit Kalihydrat entsteht unter Wasserstoffentwickelung Anthranilsäure:

$$C_8H_5NO + 2H_2O = C_7H_7NO_2 + CO_2 + 2H,$$
Anthranil-
säure.

oder auch Salicylsäure, die sich aus der Anthranilsäure bildet:

$$C_7H_7NO_2 + H_2O = C_7H_6O_6 + NH_3.$$
Salicyl-
säure.

Bei der Destillation des Indigblaues mit Kalihydrat geht Anilin über, welches wahrscheinlich auch aus zuerst gebildeter Anthranilsäure entsteht:

$$C_7H_7NO_2 = C_6H_7N + CO_2.$$
Anilin.

Bei Gegenwart von Alkalien erzeugen reducirende Substanzen aus dem Indigblau Indigweiss:

$$2C_8H_5NO + H_2 = C_{16}H_{12}N_2O_2;$$
Indigweiss.

solche Substanzen sind schweflige Säure, phosphorige Säure, arsenige Säure, Schwefelwasserstoff, Zink, Eisen, Zinnoxydul, Eisenoxydul, Traubenzucker, gährende oder faulende Stoffe, wie Harn, Kleie, Waid u. s. w.

Nach dem Genuss von Indigo soll sich dieser in dem Harn wiederfinden.

In einigen Krankheiten hat man aus dem Harn zuweilen einen blauen, dem Indigo sehr gleichenden Stoff sich abscheiden sehen (z. B. Scherer, Ann. 57, 180). Hassal (Journ. f. prakt. Chem. 60, 382; 63, 381) hat ihn sogar in Isatin und Anilin verwandelt und Sicherer (Ann. 90, 120), der ihn aus einem Harn durch Zusatz eines gleichen Volums rauchender Salzsäure abschied, konnte ihn sublimiren und fand bei dem Sublimat alle Eigenschaften des Indigblaus wieder.

Indigweiss, $C_{16}H_{12}N_2O_2$. — Es wurde 1812 von Chevreul dargestellt und besonders untersucht von Berzelius (Pogg. Ann. 10, 126), Liebig (Schweigg. Journ. 51, 60) und Dumas (Journ. f. prakt. Chem. 10, 222).

Durch Auskochen mit Salzsäure, Natronlauge und Weingeist gereinigter Indigo wird mit dem Kalkhydrat aus der doppelten Menge Kalk gemengt, in einem verschliessbaren Gefäss mit 150 Th. kochendem Wasser übergossen und $\frac{1}{3}$ Th. Eisenvitriol hinzugefügt. Nach dem Verschliessen und tüchtigem Durchschütteln des Gefässes lässt man 2 Tage stehen, bringt mittelst eines Hebers die klare Flüssigkeit in mit Kohlensäure gefüllte Flaschen, setzt kochende Salzsäure hinzu, verkorkt die vollständig gefüllten Flaschen und lässt das Indigweiss sich absetzen. Die klare Flüssigkeit wird abgehoben, der Bodensatz unter eine mit Kohlensäure gefüllte Glocke auf ein Filter gebracht und mit luftfreiem Wasser ausgewaschen. Das noch feuchte Indigweiss wird auf einer Glasplatte im Vacuum getrocknet und nach dem Austrocknen Kohlensäure in den Recipienten gelassen, damit sich die Poren mit Kohlensäure füllen.

Das Indigweiss ist in der Regel schmutzigweiss, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich mit gelber Farbe in Weingeist und Aether, sowie in den wässrigen Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden, aber unlöslich in verdünnter Schwefelsäure. Im trocknen Zustande verwandelt es sich an der Luft durch Sauerstoffabsorption langsam in Indigblau, in feuchtem Zustande und in den Lösungen erfolgt diese Umwandlung rasch; Salpetersäure wirkt sogleich oxydirend; ein Kupfersalz zur alkalischen Lösung gefügt bringt einen Niederschlag von Indigblau und Kupferoxydul hervor:

$$C_{16}H_{12}N_2O_2 + O = 2C_8H_5NO + H_2O.$$

Concentrirte Schwefelsäure löst es sogleich mit Purpurfarbe, die beim Erhitzen in Blau übergeht. — Beim Erhitzen im Vacuum entweicht wenig Wasser, dann sublimirt etwas Indigblau und es bleibt ein kohliger Rückstand; beim allmäligen Erhitzen an der Luft wird es plötzlich purpurn. Metallsalze bringen in der alkalischen Lösung Niederschläge hervor, die zum Theil weiss sind und sich an der Luft bläuen.

Sulfosäuren des Indigos. — Die bei Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Indigblau entstehenden Verbindungen sind genauer beschrieben zuerst von Crum (Schweigg. Journ. 38, 50), dann von Berzelius (Pogg. Ann. 10, 139) und Dumas (Journ. f. prakt. Chem. 24, 200). — Beim dreitägigen Erwärmen auf 50° bis 60° von 8 Th. concentrirter Schwefelsäure mit 1 Th. Indigblau (durch Oxydation des Indigweiss dargestellt) erhält man ein Gemenge zweier Säuren, der Sulfophönicinsäure, $C_{16}H_{10}N_2SO_5$, und Sulfindigsäure, $C_8H_5NSO_4$, von denen nur die zweite entsteht, wenn man auf 1 Th. Indigblau 15 Th. Schwefelsäure anwendet. Nach Berzelius bildet sich beim Auflösen von Indigblau in rauchender Schwefelsäure noch eine dritte Säure, die Indigunterschwefelsäure, deren Zusammensetzung aber noch unbekannt ist.

Sulfindigsäure, $\left.\begin{matrix} S''O_2 \\ C_8H_4''NO \\ H \end{matrix}\right\} O$. — Die Lösung, welche sich bei dreitägigem Erwärmen des Indigblaues mit 15 Th. Schwefelsäure auf 50° bis 60° bildet, wird mit 50 Th. Wasser verdünnt, von etwa ausgeschiedener Sulfophönicinsäure abfiltrirt und mit Wollenzeug in gelinder Wärme digerirt; die Sulfindigsäure (und auch Indigunterschwefelsäure) setzen sich auf dem Zeuge ab, das nach dem Waschen mit Wasser mit verdünntem kohlensaurem Ammonium digerirt wird. In diesem löst sich die Sulfindigsäure auf. Die Lösung wird bei 50° zur Trockne gebracht, der Rückstand (zur Entfernung der Indigunterschwefelsäure) mit Weingeist gewaschen, in Wasser gelöst, mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, worauf die farblose Flüssigkeit bei 50° verdampft wird. Sie nimmt dabei wieder eine blaue Farbe an und hinterlässt Sulfindigsäure. — Blaue, amorphe Masse, die an der Luft feucht wird, sich leicht in Wasser und Alkohol löst, adstringirend schmeckt und eigenthümlich angenehm riecht. Beim Erhitzen zersetzt sie sich. — Die Lösung der Säure entfärbt sich, wenn Zink oder Eisen in ihr aufgelöst werden, oder wenn man sie mit reducirenden Substanzen — Schwefelwasserstoff bei 50°, Zinnchlorür — zusammenbringt, an der Luft nimmt sie die blaue Farbe wieder an. — Zeuge und Kohle schlagen die Säure auf sich nieder und treten sie nicht wieder an Wasser, wohl aber an kohlensaure Alkalien ab.

Die Sulfindigsäure reagirt schwach sauer und bildet amorphe, dunkelbraune Salze, deren blaue Lösungen durch reducirende Stoffe entfärbt und die in trocknem Zustande erst in ziemlich hoher Temperatur zersetzt werden.

Indigblauschwefelsaures Kalium (löslicher Indigo des Handels), $C_8H_4KNSO_4$. — Die Lösung des Indigblaues in 15 Th. Schwefelsäure wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit essigsaurem Kalium vermischt, der Niederschlag nach dem Abtropfen mehreremal mit einer Lösung von essigsaurem Kalium angerührt und wieder abtropfen gelassen und das essigsaure Kalium zuletzt durch Waschen mit Weingeist entfernt. — Nach dem Trocknen bei 100⁰ ist es eine kupferfarbene Masse, deren Pulver blau ist, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht, sich in 140 Th. kaltem, in viel weniger kochendem Wasser löst, in Wasser, das 1 Proc. essigsaures Kalium enthält, unlöslich ist und beim Erhitzen nicht schmilzt. — Indigschwefelsaures Barium, C_6H_4BaNSO. Die heisse Lösung des Kaliumsalzes wird mit Chlorbarium vermischt, worauf sich das Bariumsalz beim Erkalten gallertartig absetzt. Es soll auch in grossen Schuppen krystallisiren.

Sulfophönicinsäure (Sulfopurpursäure), $\left.\begin{matrix} H \\ C_8H_4''NO \\ S''O_2 \\ C_8H_4''NO \\ H \end{matrix}\right\} O$. —

Der blaue Niederschlag, welcher sich auf Zusatz von Wasser zu einer Lösung von Indigblau in 8 Th. Schwefelsäure bildet, wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen und bei 180⁰ bis 200⁰ getrocknet. — Sie bildet eine blaue Masse, die sich in reinem Wasser und in Weingeist, aber nicht in verdünnten Säuren löst. Concentrirte Schwefelsäure bildet mit ihr eine blaue Lösung, die allmälig in Sulfindigsäure übergeht. Die Salze der Säure sind roth und geben blaue Lösungen, die von reducirenden Substanzen entfärbt, an der Luft wieder blau und durch andere Salze aus ihren Lösungen gefällt werden. — Das Kaliumsalz, $C_{16}H_9KN_2SO_5 + H_2O$, ist ein purpurfarbener flockiger Niederschlag, den essigsaures Kalium in der wässrigen Lösung der Säure hervorbringt.

§. 508. Isatin, $C_8H_5NO_2$. — Erstes Product, welches sich bei Einwirkung oxydirender Substanzen auf Indigblau bildet. Es wurde 1841 von Laurent und Erdmann entdeckt und ausser von ihnen von Hofmann untersucht. Vergl. Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 24, 2; 25, 434; 35, 108), Erdmann (Journ. f. prakt. Chem. 24, 11), Hofmann (Ann. 53, 11).

Indigo wird mit Wasser in einer geräumigen Porzellanschale zum dünnen Brei angerührt und unter mässigem Erhitzen käufliche Salpetersäure (auf 1 Kilogr. Indigo 600 bis 700 Gr. Salpetersäure) hinzugefügt, wobei das jedesmalige Aufbrausen abgewartet wird. Nach dem Verschwinden der blauen Farbe wird das rohe Product in Kalilauge gelöst, zur Lösung vorsichtig Salzsäure gesetzt, so lange noch ein brauner Niederschlag erfolgt und bis eine abfiltrirte Probe rein gelb erscheint, darauf die ganze Flüssigkeit filtrirt und mit Salzsäure vollständig gefällt. Der Niederschlag ist nach dem Waschen mit Wasser reines Isatin. —

Das Isatin krystallisirt in grösseren, durchsichtigen, braunrothen oder kleineren, gelbrothen Säulen, ist geruchlos, schmeckt bitter, löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Weingeist,

weniger in Aether. Beim Erhitzen schmilzt es und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer nadelförmigen Masse, über den Schmelzpunkt erhitzt sublimirt es grösstentheils in gelben, sehr reizenden Dämpfen und hinterlässt bei der Destillation viel Kohle. — Verdünnte Salpetersäure löst das Isatin unverändert; beim Erwärmen mit concentrirterer tritt stürmische Zersetzung unter Entwickelung rother Dämpfe und Bildung von Oxalsäure und eines rothen Harzes (aber keiner Pikrinsäure?) ein. Wird zu fein zerriebenem Isatin, welches mit Wasser angerührt ist, salpetrige Säure geleitet, so löst es sich unter Gasentwickelung und Bildung von Nitrosalicylsäure, $C_7H_5(NO_2)O_3$ (Hofmann, Ann. 115, 279). — Rauchende Schwefelsäure löst es in der Wärme mit braunrother Farbe, darauf erfolgt Aufbrausen und Wasser und Weingeist fällen eine gelbe, nicht weiter untersuchte Substanz. Beim Erwärmen mit Schwefelsäureanhydrid und nachherigem Zusatz von Wassr bildet sich nach der Gleichung:

$$C_8H_5NO_2 + 2SO_3 + H_2O = CO + C_7H_7(SO_2)_2NO_3$$

eine gelbe, krystallisirende Säure, deren gelbes Bariumsalz im Wasser leicht löslich ist (Kühn). — Chlor in die wässrige Lösung geleitet bildet Chlorisatin, selbst im Sonnenlicht entsteht kein Bichlorisatin; mit Bromwasser entsteht im Sonnenlicht Bromisatin, mit trocknem Brom Bibromisatin.

Kalte Kalilauge löst das Isatin mit braunrother Farbe, die sich beim Kochen unter Bildung von Isatinsäure in Gelb verwandelt:

$$C_8H_5NO_2 + H_2O = \underset{\text{Isatinsäure.}}{C_8H_7NO_3}.$$

Bei der Destillation mit concentrirter Kalilauge geht unter Wasserstoffentwickelung Anilin über:

$$C_8H_5NO_2 + 4KHO = \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_7N} + 2CK_2O_3 + 2H.$$

Mit Ammoniak (und Anilin) entstehen verschiedene Producte, welche die Elemente des Isatins + Ammoniak — Wasser enthalten.

In gelinder Wärme wird das Isatin unverändert vom Chlorbenzoyl gelöst, beim Erwärmen tritt Verkohlung ein.

Die sauren schwefligsauren Alkalien lösen das Isatin zu isatinschwefligsauren Salzen. Die weingeistige Lösung bildet mit Schwefelwasserstoff Bisulfisathyd.

Im Isatin kann Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden.

Isatinsilber, $C_8H_4AgNO_2$, wird als weinrother Niederschlag von (nicht überschüssigem) weingeistigem Kali aus einer Mischung der weingeistigen Lösung von Isatin und salpetersaurem Silber gefällt.

Isatinsilberammonium, $C_8H_4(NH_3Ag)NO_2$, ist ein röthlicher, aus mikroskopischen perlglänzenden Blättchen bestehender Niederschlag, der beim Vermischen weingeistiger und mit Ammoniak versetzter Lösungen von Isatin und salpetersaurem Silber entsteht.

Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Isatins. — Im Isatin lassen sich 1 oder 2 At. H durch Chlor oder Brom substi-

tuiren. Die Verbindungen, welche bei Einwirkung des Chlors oder Broms auf Isatin oder Indigo sich bilden, sind in ihren physikalischen Eigenschaften und in ihren Metamorphosen dem Isatin im höchsten Grade ähnlich, so dass man die bei letzterem angeführten Zersetzungen vergleichen kann. Untersucht wurden sie von Erdmann (Journ. f. prakt. Chem. 19, 337; 22, 260; 24, 5), Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 35, 108) und Hofmann (Ann. 53, 12).

Chlorisatin, $C_8H_4ClNO_2$. — Chlorgas wird zu Indigblau geleitet, welches in Wasser vertheilt ist, und der Bodensatz (Chlorisatin und Bichlorisatin) in heissem Weingeist gelöst, woraus sich beim Erkalten das Chlorisatin zuerst abscheidet. — Chlor wird im Sonnenlicht zu Isatin geleitet, welches in kochendem Wasser vertheilt ist. — Pomeranzengelbe Säulen oder orangerothe, haarförmige Krystalle, die mit Isatin isomorph sind, sich in etwa 1000 Th. Wasser bei 0° und in 200 Th. kochendem Wasser, in 220 Th. Weingeist von 14° lösen.

Bichlorisatin, $C_8H_3Cl_2NO_2$. — Es scheidet sich aus den Mutterlaugen des Chlorisatins ab, welches aus Indigo und Chlor dargestellt ist. — Morgenrothe Nadeln oder Blättchen, die in Wasser etwas, in Alkohol viel mehr löslich sind als das Chlorisatin.

Bichlorisatin löst sich in mit absolutem Alkohol befeuchtetem Kali zu einer blutrothen Flüssigkeit, die nach einigen Augenblicken zu einem blauschwarzen Krystallbrei, der Kaliumverbindung des Bichlorisatins, erstarrt.

In heiss gesättigter weingeistiger Lösung werden Chlorisatin und Bichlorisatin von Chlorgas in Chloranil, fünffach gechlorten Phenylalkohol, Salmiak und harzige Producte verwandelt.

Bromisatin, $C_8H_4BrNO_2$. — Es bildet sich zugleich mit dem Bibromisatin, bei Einwirkung des Broms auf Indigo; das Product wird mit Wasser ausgekocht und das beim Erkalten Herausfallende aus Weingeist umkrystallisirt, aus dem zuerst das Bromisatin anschiesst. — Sehr leicht wird es beim Zutröpfeln von Brom zu in Wasser vertheiltem Indigo erhalten. — Glänzende, orangefarbene Prismen.

Bibromisatin, $C_8H_3Br_2NO_2$. — Isatin wird mit Brom im Sonnenlichte behandelt. — Es krystallisirt in orangefarbenen, glänzenden Prismen. Wird es mit absolutem Alkohol erwärmt und eine heisse, alkoholische Kalilösung hinzugefügt, so bildet sich ein schwarzer Krystallbrei der Kaliumverbindung, $C_8H_2KBr_2NO_2$.

Das Isatin und seine Substitutionsproducte lösen sich in Alkalien unter Bildung isatinsaurer Salze. Diese Säuren sind so wenig beständig, dass auf Zusatz von anderen Säuren zu den Salzen der Isatinsäure, Chlor- und Bromisatinsäure, nur Isatin, Chlor- und Bromisatin gefällt, aus den Salzen der Bichlor- und Bibromisatinsäure zwar diese Säuren abgeschieden werden, sich aber schon beim Trocknen im Vacuum oder Erwärmen ihrer Lösungen in Wasser und Bichlor- oder Bibromisatin zersetzen.

Isatinsaures Kalium, $C_8H_6KNO_3$. — Die violette Lösung des Isatins in Kalilauge wird beim Erwärmen gelb und liefert beim Verdunsten gelbe Krystalle

des Kaliumsalzes. Die heisse, concentrirte Lösung setzt nach dem Vermischen mit salpetersaurem Silber beim Erkalten schöne gelbe Prismen, $C_8H_6AgNO_3$, ab.

Chlorisatinsaures Kalium, $C_8H_5KClNO_3$, besteht aus gelblichen Blättchen oder Nadeln.

Chlorisatinsaures Blei, $C_8H_5PbClNO_3 + H_2O$, ist ein gelber, glänzender Niederschlag, der nach einigen Minuten roth und flockig wird.

Chlorisatinsaures Silber, $C_8H_5AgClNO_3$, ist ein hellgelber Niederschlag, aus heisser, wässriger Lösung in büschelförmig vereinigten Nadeln anschiessend.

Bichlorisatinsäure, $C_8H_5Cl_2NO_3$. — Säuren bringen in der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes einen gelben Niederschlag von Bichlorisatinsäure hervor.

Bichlorisatinsaures Kalium, $C_8H_4KCl_2NO_3 + H_2O$, krystallisirt in gelben, glänzenden Blättchen, die sich beim Erhitzen mit Heftigkeit zersetzen.

Bichlorisatinsaures Blei ist ein gelber, leicht roth werdender Niederschlag.

Bichlorisatinsaures Silber, $C_8H_4AgCl_2NO_3$, schiesst aus heisser, wässriger Lösung in gelben Nadeln an.

Bibromisatinsäure, $C_8H_5Br_2NO_3$. — Gelbes, in vielem Wasser lösliches Pulver. — Bibromisatinsaures Kalium, $C_8H_4KBr_2NO_3 + H_2O$. Gelbe, glänzende Krystalle.

§. 509. Aus Isatin und Ammoniak sich bildende Producte. — Sie sind von Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 25, 457; 35, 114) untersucht und bilden sich nach den folgenden Gleichungen:

Imesatin: $C_8H_6N_2O = C_8H_5NO_2 + NH_3 - H_2O$.
Imasatin: $C_{16}H_{11}N_3O_3 = 2C_8H_5NO_2 + NH_3 - H_2O$.
Isamsäure: $C_{16}H_{13}N_3O_4 = 2C_8H_5NO_2 + NH_3$.
Isamid: $C_{16}H_{14}N_4O_3 = 2C_8H_5NO_2 + 2NH_3 - H_2O$.
Isatimid: $C_{24}H_{17}N_3O_4 = 3C_8H_5NO_2 + 2NH_3 - 2H_2O$.

Um an gewisse Beziehungen dieser Verbindungen zu anderen bekannten zu erinnern, kann man sich von der Constitution derselben folgende Vorstellungen machen:

Das Isatin ist das Anhydrid der zweiatomigen Isatinsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_8H_5''NO\\H_2\end{matrix}\right\}O_2, \qquad C_8H_5''NO,O.$$

Isatinsäure. Isatin.

Das Imesatin ist das Imid der Isatinsäure, $\left.\begin{matrix}C_8H_5''NO\\H\end{matrix}\right\}N$, welches sich noch mit einem Molecül des Anhydrids (Isatin) vereinigen kann zu Imasatin, $\left.\begin{matrix}C_8H_5''NO\\H\end{matrix}\right\}H, C_8H_5NO_2$; letzteres vereinigt sich mit einem Molecül Wasser zu Isamsäure, $\left.\begin{matrix}C_8H_5''NO\\H\end{matrix}\right\}N, \left.\begin{matrix}C_8H_5NO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O$.

Das Isamid ist eine Verbindung des eigentlichen Amids der Isatinsäure mit einem Molecül Isatin, $\left.\begin{matrix}C_8H_5''NO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2, C_8H_5NO_2$, und das Isa-

timid eine Verbindung des Diamids der Isatinsäure mit Isatin:

$$\left.\begin{matrix} C_8H_5''NO \\ C_8H_5''NO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2, C_8H_5NO_2.$$

Von Engelhardt (Journ. f. prakt. Chem. 65, 261) sind durch Behandlung des Isatins, Chlorisatins und Bromisatins die Verbindungen:

Phenylimesatin: $C_8H_5(C_6H_5)N_2O$,
Phenylchlorimesatin: $C_8H_4Cl(C_6H_5)N_2O$,
Phenylbromimesatin: $C_8H_4Br(C_6H_5)N_2O$,

und durch Behandlung des Isatins mit Chloranilin und Bromanilin die Verbindungen:

Chlorphenylimesatin: $C_8H_5(C_6H_4Cl)N_2O$,
Bromphenylimesatin: $C_8H_5(C_6H_4Br)N_2O$,

dargestellt worden. Die Chlor- und Bromsubstitute sind isomerisch, besitzen aber verschiedene Eigenschaften.

Nitranilin und Tribromanilin bilden mit dem Isatin keine Verbindungen.

Imesatin, $C_8H_6N_2O$. — Durch die heisse Lösung des Isatins in absolutem Weingeist, in welche noch gepulvertes Isatin eingetragen ist, wird trocknes Ammoniakgas eingeleitet. Nach vollständiger Sättigung mit Ammoniak lässt man so lange (mehrere Stunden) ruhig stehen, bis den zuerst erscheinenden grossen, gelbbraunen Krystallen sich kleine Schüppchen beimengen.

Das Imesatin bildet dunkelgelbe, gerade Säulen, die sich nicht in Wasser und kaltem Weingeist, ziemlich leicht in kochendem Weingeist lösen, beim Erhitzen schmelzen, Ammoniak entwickeln und viel Kohle hinterlassen. Kalilauge löst es mit brauner Farbe, beim Kochen der Lösung entweicht Ammoniak und Säuren fällen dann Isatin; mit Salzsäure vermischter Weingeist löst es in der Wärme unter Zersetzung in Isatin und Salmiak. — Mit Chlorbenzoyl erwärmt entweicht Salzsäure und der Rückstand mit Kali behandelt entwickelt den Geruch nach Benzonitril.

Chlorimesatin, $C_8H_5ClN_2O$. — Es bildet gelbe, glänzende Blättchen, die sich wenig in kochendem Weingeist, nicht in Aether lösen und sich in höherer Temperatur und gegen Alkalien und Säuren wie die vorige Verbindung verhalten.

Imasatin, $C_{16}H_{11}N_3O_3$. — Die Auflösung des Isatins in gewöhnlichem Weingeist, der noch etwas Isatin zugefügt ist, wird mit wässrigem Ammoniak vermischt und mehrere Tage an einem 40° bis 50° warmen Orte stehen gelassen; es bildet sich ein grauer, krystallinischer oder aus rundlichen Körnern bestehender Niederschlag, welcher in möglichst wenig Kali in der Wärme gelöst und wieder mit Salmiak abgeschieden wird. Zuletzt wird es aus Alkohol umkrystallisirt. — Gelbliche Säulen, nicht in Wasser und Aether, wenig in Weingeist löslich; sie schmelzen beim Erhitzen, entwickeln Ammoniak und ein krystallinisches Sublimat, während Kohle zurückbleibt. Von Kalilauge werden sie mit bräunlicher Farbe gelöst, von kochender

Salzsäure nicht verändert, von kochender Salpetersäure zersetzt und von concentrirter Schwefelsäure scheinbar ohne Zersetzung gelöst.

Das Chlorimasatin, $C_{16}H_9Cl_2N_3O_3$, ist der vorigen Verbindung sehr ähnlich. — Bibromimasatin, $C_{16}H_7Br_4N_3O_3$, wird beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine heisse Lösung des Bibromisatins in absolutem Alkohol erhalten; beim Erkalten setzt sich zuerst Bibromisatin in rothgelben, mikroskopischen Nadeln, später ein rötheres Pulver von Bibromimasatin ab.

Isamsäure, $C_{16}H_{13}N_3O_4$. — Die Lösung des Isatins in weingeistigem Kali wird zur Trockne gebracht, der Rückstand in Weingeist gelöst, mit einer sehr concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammonium vermischt, wieder filtrirt und die Lösung von isatinsaurem Ammonium zum Syrup verdunstet, wobei es sich in isamsaures Ammonium verwandelt; der Syrup wird mit Weingeist ausgekocht und aus dem Filtrat durch Neutralisation mit Salzsäure Isamsäure gefällt. — Die Isamsäure bildet glänzende, rothe Blätter oder rubinrothe sechsseitige Tafeln, löst sich wenig in Wasser, leichter in heissem Weingeist; von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit violetter Farbe gelöst, von Wasser wieder gefällt; verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen sie ebenfalls mit violetter Farbe und geben beim Verdunsten violette Krystalle, die auf Zusatz von Wasser roth werden; beim Kochen mit diesen Säuren tritt Zersetzung in Ammoniak und Isatin ein. Salpetersäure bildet zuerst eine violette Lösung, die sich beim Erwärmen gelb färbt und beim Erkalten Krystalle einer neuen Verbindung liefert. Brom bewirkt Zersetzung unter heftigem Aufblähen und die mit Weingeist ausgekochte Masse hinterlässt ein gelbes Pulver, Indelibrom ($C_{18}H_9Br_4N_3O_4$?), das beim Erhitzen schmilzt und beim Erkalten in Nadeln krystallisirt.

Isamsaures Ammonium bildet mikroskopische Nadeln, die beim Erhitzen unter Verlust von H_2O in Isamid übergehen. — Isamsaures Barium, $C_{16}H_{12}BaN_3O_4$, krystallisirt in gelben Schuppen. — Isamsaures Silber ist ein Niederschlag.

Chlorisamsäure, $C_{16}H_{11}Cl_2N_3O_4$. — Rothe, der Isamsäure ähnliche Säulen, die sich leichter als die Isamsäure in Alkohol und Aether lösen.

Isamid, $C_{16}H_{14}N_4O_3$. — Isamsaures Ammonium wird erhitzt bis Wasser entweicht und der Rückstand mit Wasser gewaschen. — Schön gelbes Pulver, nicht in Wasser und Aether, sehr wenig in Weingeist löslich, beim Erhitzen unter Entwickelung von Ammoniak schmelzend und sich beim Kochen mit Säuren und Alkalien in Isamsäure und Ammoniak zerlegend.

Chlorisamid, $C_{16}H_{12}Cl_2N_4O_3$, wird beim Eindampfen des chlorisamsauren Ammoniums als gelbes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten.

Bichlorisamid scheidet sich als gelbes Pulver beim Eindampfen der Lösung des bichlorisatinsauren Ammoniums ab.

Wird bibromisatinsaures Ammonium scharf getrocknet und der Rückstand mit Aether ausgezogen, so lässt die rosenrothe ätherische

Lösung beim Verdunsten ein dunkelrosenrothes Pulver von Bibromcarmindin, das sich wenig in Weingeist, nicht in Kali und Ammoniak löst und von Salzsäure in ein gelbes Pulver verwandelt wird.

Isatimid, $\mathrm{G_{24}H_7N_5\Theta_4}$. — Isatin wird mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Weingeist gelinde erwärmt und trocknes Ammoniak hindurch geleitet. Aus der Lösung krystallisirt zuerst Imasatin und aus der abgegossenen Flüssigkeit scheidet sich Isatimid als gelbes Krystallpulver aus, das in heissem Weingeist und wenig Ammoniak wieder gelöst wird. — Gelbe Tafeln, die sich nicht in Wasser lösen, beim Erhitzen schmelzen, sich in Kali mit gelber Farbe unter Ammoniakentwickelung und auch in mit Weingeist vermischter kochender Salzsäure lösen, wobei ein Theil in Isatinsäure oder Isatin verwandelt wird.

Wird die bei der Darstellung des Isatimids von letzterem abgegossene Flüssigkeit im Wasserbade langsam verdunstet, so füllt sie sich plötzlich mit gelben, amorphen Flocken, die Laurent Isatilim nennt. Die Mutterlauge des Isatilims setzt beim Vermischen mit heissem Wasser einen harzigen und das Filtrat einen purpurrothen, krystallinischen Niederschlag ab; letzterer wird mit Weingeist, dem etwas Kali zugesetzt ist, gekocht und die Lösung noch heiss mit Salzsäure neutralisirt, worauf beim Erkalten mikroskopische, feine, in Weingeist unlösliche Nadeln von Amisatin anschiessen.

Phenylimesatin, $\mathrm{G_{14}H_{10}N_2\Theta}$ (Engelhardt, Journ. f. prakt. Chem. 65, 261). — Aus der Lösung des Isatins in absolutem Weingeist setzen sich nach dem Vermischen mit Anilin und Kochen kleine, gelbe, sternförmig vereinigte Nadeln ab. — Alkalien und Säuren zerlegen sie beim Kochen in Isatin und Anilin.

Phenylchlorimesatin, $\mathrm{G_{14}H_9ClN_2\Theta}$. — Orangegelbe Nadeln oder flache, rothbraune Prismen.

Phenylbromimesatin, $\mathrm{G_{14}H_9BrN_2\Theta}$. — Orangegelbe, seideglänzende Nadeln. — Diese Verbindungen zerlegen sich beim Kochen mit Säuren und Alkalien in Anilin und Chlor- oder Bromisatin.

Chlorphenylimesatin, $\mathrm{G_{14}H_9ClN_2\Theta}$. — Orangegelbe, haarförmige Krystalle.

Bromphenylimesatin, $\mathrm{G_{14}H_9BrN_2\Theta}$. — Gleicht voriger Verbindung. — Von Säuren und Alkalien werden sie in Isatin und Chlor- oder Bromanilin zerlegt.

§. 510. Isatinschwefligsaure Salze. — Die Verbindungen des Isatins mit den sauren schwefligsauren Alkalien können den aldehydschwefligsauren Verbindungen entsprechend betrachtet werden, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{S''\Theta}\\ \mathrm{(G_7H_{13})K}\end{matrix}\right\}\mathrm{\Theta_2},$$
Oenanthylschwefligsaures Kalium.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{S''\Theta}\\ \mathrm{(G_8H_6N\Theta_2)K}\end{matrix}\right\}\mathrm{\Theta_2};$$
Isatinschwefligsaures Kalium.

($\mathrm{G_8H_6N\Theta_2}$ = Radical der Isatinsäure); oder auch wie die Verbindungen des Alloxans mit den sauren schwefligsauren Alkalien (S. 411). Wäh-

rend die aldehydschwefligsauren Salze mit Chlorbarium keinen Niederschlag von schwefligsaurem Barium geben, tritt dieses bei den Alloxanverbindungen ein. Von obigen Isatinverbindungen ist nur angegeben, dass Chlorbarium kein schwefligsaures Barium, salpetersaures Silber und essigsaures Blei, dagegen schwefligsaure Salze fällen. Säuren entwickeln aus ihnen schweflige Säure.

Isatinschwefligsaures Ammonium, $C_8H_6(NH_4)NSO_5$, krystallisirt in blassgelben Tafeln beim Verdunsten der Lösung des Isatins in saurem schwefligsaurem Ammonium.

Isatinschwefligsaures Kalium, $C_8H_6KNSO_5 + 3H_2O$. — Isatin wird mit saurem schwefligsaurem Kalium gekocht oder durch die kalische Lösung des Isatins schweflige Säure geleitet. — Glänzende, gelbliche Blättchen, in Wasser und kochendem Weingeist ziemlich, in kaltem Weingeist wenig löslich; beim Erhitzen blähen sie sich auf, werden roth und verlieren das Krystallwasser und liefern in höherer Temperatur eine rothe, nicht krystallisirende Substanz. — Chlor und Jod bilden Schwefelsäure und fällen Isatin oder Chlorsubstitute desselben.

Chlorisatinschwefligsaures Kalium, $C_8H_5KClNSO_5$, besteht aus gelblichen, in Wasser schwer löslichen Schuppen; das correspondirende Salz des Bichlorisatins aus kleinen, gelblichen Nadeln und das des Bibromisatins ist ein gelber, wenig löslicher Niederschlag.

§. 511. Isatyd, $C_{16}H_{12}N_2O_4$ (Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 22, 257; 24, 15. Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 25, 436; 28, 346. Ann. 72, 282). — Es verhält sich zum Isatin, wie das Indigweiss zum Indigblau und wird aus dem Isatin bei Einwirkung reducirender Substanzen erhalten:

$$2C_8H_5NO_2 + H_2 = C_{16}H_{12}N_2O_4.$$

In erwärmtem Schwefelammonium wird Isatin gelöst oder die heisse, weingeistige Lösung des Isatins mit zweifach Schwefelammonium vermischt, woraus sich das Isatyd als weisses oder blassrothes, krystallinisches Pulver abscheidet. — Isatin wird mit Zink und verdünnter Schwefelsäure erwärmt und das sich abscheidende Isatyd mit Wasser und kochendem Alkohol gewaschen. — Es besteht aus schmutzig weissen Krystallblättchen oder einem krystallinischen Pulver, das sich kaum in Wasser, wenig in kochendem Weingeist und Aether löst, beim Erhitzen zuerst erweicht und violettbraun wird, dann sich zersetzt und einen in Weingeist löslichen, in rothbraunen Krystallen anschiessenden Körper liefert. — Kochende Salpetersäure verwandelt es zuerst in ein violettes Pulver (Nitrindin?), das sich dann löst und auf Zusatz von Wasser gelbe Flocken liefert. Von weingeistigem Kali wird es in Isatin und Indin zerlegt, welches letztere dann andere Zersetzungsproducte liefert (Gerhardt):

$$2C_{16}H_{12}N_2O_4 + 3KHO = \underset{\text{Isatinsaures Kalium.}}{2C_8H_6KNO_3} + \underset{\text{Indinkalium.}}{C_{16}H_9KN_2O_3} + 3H_2O.$$

Chlorisatyd, $C_{16}H_{10}Cl_2N_2O_4$. — Aus Chlorisatin und Schwefelammonium dargestellt, ist es ein weissliches Pulver, das sich nicht in kaltem Wasser, wenig in kochendem Weingeist löst und daraus beim Erkalten in Krystallrinden wieder abscheidet; bei 120° färbt es sich ohne Gewichtsverlust röthlich, bei 180° bis 200° verliert es Wasser

und bei 220° sublimiren im Vacuum Krystalle von Chlorisatin, während der Rückstand aus Chlorisatin, Chlorindin und unzersetztem Chlorisatyd besteht:

$$2\,C_{16}H_{10}Cl_2N_2O_4 = \underset{\text{Chlorisatin.}}{2\,C_8H_4ClNO_2} + \underset{\text{Chlorindin.}}{C_{16}H_8Cl_2N_2O_2} + 2\,H_2O.$$

Beim Erwärmen mit Kalilauge bilden sich Chlorisatinsäure, Chlorindin und Chlorisatydsäure.

Bichlorisatyd, $C_{16}H_8Cl_4N_2O_4$. — Es zerfällt bei 220° wie das Bibromisatyd und löst sich in erwärmter Kalilauge mit gelber Farbe, worauf beim Erkalten bichlorisatydsaures Kalium herauskrystallisirt und Salzsäure ein Gemenge von Bichlorisatydsäure und Bichlorindin fällt.

Bibromisatyd, $C_{16}H_8Br_4N_2O_4$. — Es ist blassgelb, wird über 100° braun und zerfällt unter 220° in Bibromisatin und Bibromindin.

Chlorisatydsäure, $C_{16}H_{12}Cl_2N_2O_4$ (?). — Aus der Lösung des Chlorisatyds in warmer Kalilauge krystallisirt chlorisatinsaures Kalium und die Mutterlauge giebt mit Salzsäure einen gelben Niederschlag, der an kochendes Wasser Chlorisatydsäure abgiebt, während Chlorindin ungelöst bleibt. — Die Chlorisatydsäure scheidet sich beim Erkalten als gelbes Pulver ab und das Kaliumsalz wird beim Verdunsten der Lösung nur undeutlich krystallinisch erhalten. — Die Bichlorisatydsäure, $C_{16}H_{10}Cl_4N_2O_4$, ist ein hellgelbes, in kochendem Wasser lösliches Pulver.

Sulfisatyd, $C_{16}H_{12}N_2SO_3$. — Es ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich bei tropfenweisem Zusatz von Kalilauge zu einer weingeistigen Lösung der folgenden Verbindung bildet und noch mit kochendem Weingeist gewaschen wird. In Wasser ist es nicht, in Aether und kochendem Weingeist sehr wenig löslich und krystallisirt aus letzterem in mikroskopischen Schuppen; beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich, kalte Kalilauge verwandelt es in verschiedene Producte, warme Kalilauge erzeugt Hydrindin.

Bisulfisatyd, $C_{16}H_{12}N_2S_2O_2$. — Durch die heisse, weingeistige Isatinlösung wird Schwefelwasserstoff geleitet, nach 8 Tagen die Flüssigkeit vom Bodensatz (grösstentheils Schwefel) abgegossen, mit wenig Wasser vermischt, filtrirt und das Filtrat mit mehr Wasser geschüttelt, welches braungraues, harziges Bisulfisatyd fällt. — Nach dem Trocknen ist es ein gelbgraues, geschmackloses Pulver, nicht in Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether löslich, daraus aber nicht krystallisirend. Es schmilzt und zersetzt sich beim Erhitzen, wird auch von kochender Salpetersäure und von Brom zersetzt, welches unter anderen Producten Bromindin hervorbringt, löst sich in concentrirter Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen, wird von Kalilauge und Ammoniak in Sulfisatyd und andere Producte und von saurem schwefligsaurem Ammonium in Isatan und verschiedene Producte verwandelt.

Isatan, $C_{16}H_{12}N_2O_3$. — Entsteht zuweilen beim Kochen des Bisulfisatyds mit saurem schwefligsaurem Ammonium als weisses Pulver

und setzt sich aus der heissen weingeistigen Lösung in mikroskopischen Krystallen ab; es löst sich wenig in Weingeist, giebt beim Erhitzen ein Gemenge von Isatin und Indin und mit weingeistigem Kali eine gelbe Lösung, aus der Wasser Hydrindin fällt. — Bei derselben Operation soll sich auch **sulfisatanigsaures Ammonium**, $C_8H_6(NH_4)NSO_4 + H_2O$, bilden.

§. 512. **Indin**, $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 25, 445; 47, 159). Isomer mit Indigblau. — Es entsteht bei Einwirkung des Kalis auf Isatyd und Sulfisatyd.

Bisulfisatyd wird mit concentrirter Kalilauge in einer Reibschale zerrieben, nach 5 bis 6 Minuten mit Weingeist vermischt und auf einem Filter mit Weingeist und Wasser gewaschen; dieses rosenrothe Pulver von Indin wird in warmer, starker Kalilauge gelöst und das aus der schwarzen Flüssigkeit nach einigen Stunden herauskrystallisirende Indinkalium mit absolutem Weingeist und dann auf einem Filter mit gewöhnlichem Weingeist gewaschen; es wird in heissem absolutem Weingeist gelöst und Salzsäure zugefügt, worauf sich beim Erkalten mikroskopische Krystalle von Indin absetzen. — Dunkelrosenrothe, mikroskopische feine Nadeln, welche sich nicht in Wasser, sehr wenig in kochendem Weingeist und Aether lösen, von concentrirter Schwefelsäure unverändert mit rother Farbe gelöst werden, beim Erhitzen schmelzen und sich zersetzen, ebenfalls von Kali zersetzt werden, mit Brom Bibromindin, mit Salpetersäure Nitrindin liefern. — In concentrirtem weingeistigem Kali löst es sich in der Wärme mit schwarzer Farbe und beim Erkalten setzen sich kleine schwarze Krystalle von **Indinkalium**, $C_{16}H_9KN_2O_2$ (oder $C_{16}H_{11}KN_2O_2$, List) ab, die an der Luft feucht werden.

Chlorindin, $C_{16}H_8Cl_2N_2O_2$. — Es entsteht aus dem Chlorisatyd beim Erhitzen und Erwärmen mit Kalilauge. Die kalische Lösung setzt beim Erkalten chlorisatinsaures Kalium, die Mutterlauge auf Zusatz von Essigsäure Chlorisatin und das Filtrat beim Kochen mit Salzsäure Chlorindin ab. — Schmutzig violettes Pulver, unlöslich in Wasser, Weingeist und Salzsäure.

Bichlorindin, $C_{16}H_6Cl_4N_2O_2$, gleicht dem Chlorindin.

Bibromindin, $C_{16}H_6Br_4N_2O_2$. — Beim Behandeln des Indins mit Brom entsteht diese Verbindung. — Sie ist ein violettschwarzes, in Weingeist und Aether wenig lösliches Pulver.

Nitrindin, $C_{16}H_8(NO_2)_2N_2O_2$. — Das beim Kochen des Indins mit Salpetersäure entstehende violette Pulver wird mit Wasser, kochendem Weingeist und Aether gewaschen. — Es ist ein violettes Pulver, das sich beim Erhitzen und bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure zersetzt und sich in Kali mit brauner Farbe löst, woraus es häufig durch Salzsäure wieder gefällt wird.

Hydrindin, $C_{32}H_{22}N_4O_5$. — Weingeistiges Kali erzeugt diese Verbindung aus Indin, Isatyd, Sulf- und Bisulfisatyd. — Das Indin giebt bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Kalilauge eine farblose Lösung, aus der sich beim Erkalten Krystalle von Hydrindinkalium absetzen; dieselben krystallisiren aus einer Lösung des Sulfisatyds in schwach erwärmter Kalilauge. Sie werden auf einem Filter so lange gewaschen, bis alles Kali aus-

gezogen ist. — Das Hydrindin krystallisirt aus kochendem Weingeist beim Erkalten in kleinen Nadeln, löst sich nicht in Wasser, wenig in kochendem Weingeist, färbt sich beim Erhitzen über 300° violettbraun und verliert $2 H_2 \Theta$, worauf sich der Rückstand gegen weingeistiges Kali wie Indin verhält, und giebt mit kochender Salpetersäure ein dem Nitrindin gleichendes, violettes Pulver. — Hydrindinkalium, $\text{Є}_{32}H_{21}KN_4\Theta + 3 H_2 \Theta$. Blassgelbe, glänzende Säulen oder seideglänzende Nadeln, die sich aus der Lösung des Hydrindins in warmer Kalilauge absetzen. Die Lösung in kochendem Weingeist, dem etwas Kali zugesetzt ist, erstarrt auf Zusatz von wenig Wasser beim Erkalten zu einem Krystallbrei; durch viel Wasser wird der Verbindung das Kali entzogen.

Flavindin bildet sich bei der Bereitung des Hydrindin, namentlich wenn längere Zeit mit dem weingeistigen Kali gekocht wird. — Die Mutterlauge, aus welcher die Kaliumverbindung des Hydrindins krystallisirt ist, scheidet auf Zusatz einer Säure ein Gemenge von Hydrindin, Schwefel und Flavindin ab, aus welchem mit Ammoniak letzteres ausgezogen und mit Säuren aus der ammoniakalischen Lösung wieder gefällt wird. — Es besteht aus blassgelben, mikroskopischen, sternförmig vereinigten Nadeln, löst sich wenig in kochendem Wasser und verwandelt sich beim Erhitzen in einen weissen, krystallisirenden, der Benzoesäure gleichenden Körper. — Das Flavindin scheint isomer mit Indigblau und Indin zu sein und seine ammoniakalische Lösung giebt mit Silberlösung einen gelben Niederschlag ($\text{Є}_8H_6AgN\Theta_2$?).

Camphergruppe.

§. 513. Der Zusammenhang zwischen den einzelnen Gliedern dieser Gruppe ist nur für einige durch Versuche ermittelt, für die anderen müssen wir durch Schlüsse nach Analogie ihre Beziehungen zu einander festzustellen versuchen.

Für zwei der wichtigsten Glieder — Borneocampher und Laurineencampher — hat Berthelot durch Versuche dargethan, dass sie sich wie ein Alkohol zum Aldehyd verhalten, und er entdeckte auch die zu letzterem gehörige Säure:

$\text{Є}_{10}H_{18}\Theta$	—	$\text{Є}_{10}H_{16}\Theta$	—	$\text{Є}_{10}H_{16}\Theta_2$.
Borneol (Alkohol).		Campher (Aldehyd).		Camphinsäure.

Der Campher zerlegt sich (wie Bittermandelöl) mit weingeistigem Kali in Borneol und Camphinsäure und Borneol liefert bei Einwirkung oxydirender Substanzen Campher.

Der Borneolwasserstoff, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_{10}H_{17}\\H\end{matrix}\right\}$ — der sich zum Borneol wie Aethylwasserstoff zum Weingeist verhält —, ist vielleicht das Camphin (oder auch das isomerische Menthen); der zum Borneol in gleichem Verhältniss, wie Elayl zum Weingeist stehende Kohlenwasserstoff ist das Borneen, $\text{Є}_{10}H_{16}$.

Wie das Borneol zur Camphinsäure scheint sich der Pfeffermünzcampher zur Campholsäure zu verhalten:

$C_{10}H_{20}O$	—	$C_{10}H_{18}O$	—	$C_{10}H_{18}O_2$.
Pfeffermünzcampher (Alkohol).		? (Aldehyd, isomerisch mit Borneol).		Campholsäure.

Die letztere steht zur Camphersäure in derselben Beziehung wie die Essigsäure zur Oxalsäure:

$C_{10}H_{18}O_2$	—	$C_{10}H_{16}O_4$,
Campholsäure.		Camphersäure.
$C_2H_4O_2$	—	$C_2H_2O_4$.
Essigsäure.		Oxalsäure.

Für die Camphersäure besitzt die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}C''O\\ C_9H_{14}O\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2$ Wahrscheinlichkeit; der bei Einwirkung der Schwefelsäure unter Kohlenoxydentwickelung daraus entstehenden Sulfocamphylsäure käme dann die rationelle Formel $\left.\begin{matrix}S\overset{''}{O}_2\\ C_9H_{14}O\\ H_2\end{matrix}\right\}O_3$ zu. Die Atomgruppe $C_9H_{14}O$, das Phoron, wird bei der Destillation der Camphersäure mit Kalk isolirt und sie entspricht dem Anisol C_7H_8O, welches auf gleiche Weise aus der Anissäure gewonnen wird. Wie das letztere als Methyl-Phenyläther, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ CH_3\end{matrix}\right\}O$, betrachtet wird, so ist das Phoron vielleicht die Methylverbindung eines noch unbekannten Alkohols, $C_8H_{12}O$ (nach Angaben Chautard's soll eine Verbindung Camphren die Zusammensetzung $C_8H_{12}O$ besitzen, diese sind aber unten widerlegt). — Phoron und Campher besitzen die Zusammensetzung der Glieder einer homologen Reihe und von beiden ist das gleiche Verhalten gegen Phosphorsäureanhydrid nachgewiesen:

$C_9H_{14}O - H_2O = C_9H_{12}$;		$C_{10}H_{16}O - H_2O = C_{10}H_{14}$.	
Phoron.	Cumol.	Campher.	Cymol.

Das Phoron könnte endlich noch der Aldehyd eines mit dem Borneol homologen, aber noch unbekannten Alkohols, $C_9H_{16}O$, sein, dessen vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}$ sich ableitende Verbindungen vermuthlich die Kohlenwasserstoffe:

$\left.\begin{matrix}C_9H_{15}\\ H\end{matrix}\right\}$	und	$\left.\begin{matrix}C_9H_{15}\\ C_9H_{15}\end{matrix}\right\}$
Camphylwasserstoff (Campholen).		Camphyl.

sind, die bei Einwirkung der Phosphorsäure auf Camphersäure entstehen; ein mit dem Camphylwasserstoff vielleicht identischer Kohlenwasserstoff tritt bei der Destillation der Campholsäure mit Phosphorsäureanhydrid auf.

§. 514. Borneol, Borneocampher, Camphol, $C_{10}H_{18}O$. — Es findet sich in den Höhlungen alter Stämme von Dryobalanops

Camphora, eines auf Sumatra, seltener auf Borneo wachsenden Baums, und wurde zuerst von Pelouze (Ann. 40, 326) untersucht. — Das im Baldrianöl vorkommende Borneen (Valeren), $C_{10}H_{16}$, wird bei längerem Stehen mit Kalilauge in Borneol verwandelt und letzteres verflüchtigt sich bei der Destillation (Gerhardt, Ann. 45, 38; siehe unter Baldrianöl). — Der gemeine Campher zerlegt sich bei acht- bis zehnstündigem Erhitzen mit weingeistigem Kali im zugeschmolzenen Rohr in Borneol und Camphinsäure (Berthelot, Ann. 112, 363). Der Bernstein (1 Kilogr.) liefert bei der Destillation mit verdünnter Kalilauge Borneol (3 Grm.) (Berthelot und Buignet, Ann. 115, 244). — Das beim Erhitzen des Camphers mit ½ Th. Kalihydrat und 5 bis 6 Th. Weingeist entstandene Product wird mit Wasser behandelt, das abgeschiedene Gemenge von Borneol und Campher durch Abpressen und Sublimation von Oel befreit, dann mehrere Stunden mit 2 Th. Stearinsäure auf 200° im zugeschmolzenen Rohr und endlich im offenen Gefäss anhaltend auf 160° erhitzt, wobei Campher und unverbundenes Borneol sich verflüchtigen und ein Gemenge von Stearinsäure und Stearinsäure-Borneoläther zurückbleibt; dieses wird mit fein gepulvertem Natronkalk mehrere Stunden auf 120° erhitzt, bei welcher Operation das Borneol sublimirt. — Das Borneol bildet leicht zerreibliche kleine Krystalle, riecht nach gemeinem Campher und zugleich nach Pfeffer, schmeckt brennend, schmilzt bei 198°, siedet bei 212° (Pelouze; etwas unter 220° Berthelot) und lenkt die Polarisationsebene nach rechts: $[\alpha] = + 33°,4$ für natürlich vorkommendes Borneol; $[\alpha] = + 44°,9$ für das aus Campher dargestellte Borneol; $[\alpha] = + 4°,5$ für Borneol aus Bernstein. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether.

Beim Erhitzen mit Salpetersäure verwandelt sich das Borneol in gemeinen Campher:

$$C_{10}H_{18}O + O = C_{10}H_{16}O + H_2O.$$

Bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid geht Borneen, $C_{10}H_{16}$, über.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure entsteht Borneolchlorür, $C_{10}H_{17}Cl$, und mit Stearinsäure und Benzoesäure auf 200° im zugeschmolzenen Rohr Stearinsäure- oder Benzoesäure-Borneoläther.

Borneolchlorür, $C_{10}H_{17}Cl$ $\left(\begin{matrix}C_{10}H_{17}\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)$ (Berthelot, l. c.). — Borneol wird mit 8 bis 10 Th. concentrirter wässriger Salzsäure acht bis zehn Stunden auf 100° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, das Product mit Kali und Wasser gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt. — Krystallinische Verbindung, die dem salzsauren Terpentinöl in den meisten Eigenschaften gleicht, die Polarisationsebene aber weniger nach rechts ablenkt; sie schmilzt und sublimirt unter geringem Salzsäureverlust beim Erhitzen und zerlegt sich beim Glühen mit Kalk in Borneol und Chlorcalcium.

Stearinsäure-Borneoläther, $C_{28}H_{52}O_2$ $\left(\begin{matrix}C_{18}H_{35}O\\C_{10}H_{17}\end{matrix}\right\} O\Big)$ (Berthelot, l. c.). Darstellung siehe oben. — Zähflüssiges, farbloses, geruchloses, flüchtiges Oel, das nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Benzoesäure-Borneoläther, $C_{17}H_{22}O_2$ $\left(\begin{matrix}C_7H_5O \\ C_{10}H_{17}\end{matrix}\right\} O\Big)$ (Berthelot, l. c.). — Borneol und Benzoesäure erhitzt man acht bis zehn Stunden auf 200°, wäscht das Product mit Kalilauge und erhitzt es so lange auf 150°, als noch Geruch nach Campher wahrzunehmen ist. — Farbloses, geruchloses, in Weingeist und Aether lösliches Oel, das mit Natronkalk bei 120° Borneol und benzoesaures Natrium liefert.

Linksdrehendes Borneol (Jeanjean, Ann. 101, 94). — Es scheidet sich beim Stehen des Krappfuselöls ab und sublimirt beim Erhitzen desselben, wenn der Siedepunkt über 220° gestiegen ist. — Es lenkt die Polarisationsebene so weit nach links, als das aus Dryobalanops Camphora gewonnene Borneol nach rechts, gleicht in den übrigen Eigenschaften diesem letzteren.

Mit dem Borneol isomerisch sind Cajeputöl, Corianderöl und Osmitesöl.

Cajeputöl wird aus den Blättern von Melaleuca trinervis mit Wasser gewonnen. Es ist blassgrün, dünnflüssig, riecht gewürzhaft, besitzt das spec. Gew. von etwa 0,92, siedet bei 175° und löst sich leicht in Weingeist. Beim Vermischen mit Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure färbt es sich dunkler und verschluckt Chlorwasserstoff, sich damit blau, zuletzt amethystroth färbend (Pfaff, Leverköhn, Schönfelder, Guibourt, Döbereiner, Blanchet, Stickel, Zeller).

Corianderöl. — Die Früchte von Coriandrum sativum werden mit Wasser destillirt. Farbloses, nach Coriander riechendes Oel, von 0,871 spec. Gew. und bei 150° siedend. — Mit Jod zusammengebracht explodirt es; von rauchender Salpetersäure wird es verharzt; über Phosphorsäureanhydrid wiederholt destillirt geht ein widerlich riechendes Oel $C_{10}H_{16}$ über; trockner Chlorwasserstoff wird absorbirt und es entsteht eine flüssige Verbindung, wahrscheinlich $C_{10}H_{17}Cl$ (Trommsdorff. Kawalier, Ann. 84, 351).

Osmitesöl. — Wird aus einer südafrikanischen Pflanze, Osmitopsis astericoïdes dargestellt. Farbloses, dünnflüssiges, unangenehm nach Campher und Cajeputöl riechendes Oel, von 0,921 spec. Gew. und zwischen 178° und 188° siedend (Gorup-Besanez, Ann. 89, 214).

§. 515. Campher (gemeiner Campher, Laurineencampher), $C_{10}H_{16}O$. — Er wurde im fünften Jahrhundert durch die Araber in Europa bekannt. Er findet sich in allen Theilen des in China und Java einheimischen Campherbaumes (Laurus Camphora) und wird durch Erhitzen des Holzes mit Wasser in eisernen Destillirapparaten, deren thönerner Helm mit Reisstroh ausgelegt ist, gewonnen; der am Stroh sich absetzende Campher wird (in Europa) durch Sublimation in gläsernen Gefässen gereinigt. — Er bildet sich aus dem Borneocampher, $C_{10}H_{18}O$, beim Erhitzen mit Salpetersäure (Pelouze, Ann. 40, 326) und soll ferner entstehen aus dem Camphen, $C_{10}H_{16}$, bei Behandlung mit Platinmohr (Berthelot, Ann. 110, 367), aus dem Campheröl mit Salpetersäure (Liebig, Ann. 31, 72), bei der Destillation des Bernsteins mit Salpetersäure (Döpping, Ann. 49, 353), aus dem Baldrianöl mit Salpetersäure (Rochleder, Ann. 44, 1. Nach Pierlot ist der Baldriancampher $C_{12}H_{20}O$), beim Eintropfen von Salveiöl in rauchende Salpetersäure und Destilliren der Lösung mit Wasser (Rochleder, l. c.), bei Destillation des Rainfarnöls mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure (Vohl, Centralbl. 1853, 319) und bei Einwirkung des Chlors auf Sassafrasöl (Faltin, Ann. 87, 376).

Der Campher ist eine weisse, durchscheinende, krystallinische Masse, bildet bei sehr langsamem freiwilligem Sublimiren sechsseitige Tafeln, riecht eigenthümlich aromatisch, schmeckt brennend und heiss, lässt sich mit dem Messer schneiden, schwierig pulvern, nach dem Befeuchten mit Weingeist leichter, hat bei 0° das spec. Gew. 1,0, bei 10° das spec. Gew. 0,992, geräth in kleinen Stücken auf Wasser geworfen in rotirende Bewegung, verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt bei 175° und siedet unzersetzt bei 204°. Das Rotationsvermögen in alkoholischer Lösung ist $[\alpha] = + 47^{\circ},4$. — Er löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Eisessig, den flüchtigen und fetten Oelen, auch in concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure.

Der Campher brennt beim Entzünden mit russender Flamme. — Wässrige Kalilauge lässt den Campher unverändert. Bei acht- bis zehnstündigem Erhitzen auf 180° bis 200° mit weingeistigem Kali zerlegt er sich in Camphinsäure und Borneocampher (Berthelot, Ann. 112, 363).

Wird er in Dampfform über erhitzten Natronkalk geleitet, so bildet sich Campholsäure (Delalande, Ann. 38, 337). Leitet man Campher in Dampfform durch ein rothglühendes mit Kalkstückchen gefülltes Rohr, so geht ein eigenthümlich riechendes, bei 75° siedendes Oel über, das leichter als Wasser ist (Frémy, Ann. 15, 287. Derselbe nennt es Camphron und giebt die Formel $€_{30}H_{44}Ɵ$; berechnet man den von Frémy gefundenen Sauerstoff auf Campher, welcher vielleicht beigemengt war, so bleibt ein Kohlenwasserstoff von der Formel $€_9H_{12}$). — Leitet man den Campherdampf über rothglühendes Eisen, so sollen Wasser und Benzol oder ein isomerischer Kohlenwasserstoff entstehen, der bei 140° siedet (D'Arcet, Ann. 28, 83).

Der Campher zerlegt sich beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink in Wasser und Cymol (Delalande, Ann. 38, 342. Gerhardt).

Beim Kochen mit Salpetersäure oder mit übermangansaurem Kalium wird er in Camphersäure verwandelt; beim Kochen mit Salpetersäure entsteht gleichzeitig eine syrupförmige, in Wasser leicht lösliche Säure in bedeutender Menge, wahrscheinlich Nitrocamphersäure.

Bei mehrstündigem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° entsteht eine dem Phoron isomerische Verbindung (Limpricht, Schwanert). Mit Schwefelsäureanhydrid entsteht bei guter Abkühlung eine braune weiche Masse, aus der Wasser unveränderten Campher abscheidet. Campher verschluckt Schwefligsäuregas, Chlorwasserstoff und Untersalpetersäure und zerfliesst damit zu farblosen oder gelblichen Flüssigkeiten.

Trocknes Chlor wird von Campher im Sonnenlicht in geringer Menge aufgenommen und bei 170° verflüchtigt er sich in dem Gase unverändert; mit feuchtem Chlor bildet sich die flüssige Verbindung von Salzsäure mit Campher (Claus, Journ. f. prakt. Chem. 25, 275). Antimonchlorid und Campher zersetzen sich bei 100° unter stürmischer Salzsäureentwickelung und aus dem Campher wird ein rothbraunes,

in Weingeist lösliches, sehr angenehm, aber nicht nach Campher riechendes weiches Harz gebildet, das bei der Destillation Salzsäure und ein wohlriechendes Oel liefert und Kohle hinterlässt (Claus, l. c.).

Das Verhalten gegen Phosphorchlorid ist von Gerhardt (Traité 3, 694) und Pfaundler (Ann. 115, 29) untersucht. — Gleiche Aequivalente Phosphorchlorid und Campher werden schon beim Mischen in der Kälte breiartig, geben bei 60° Salzsäure in Menge ab und Wasser fällt nach Aufhören der Salzsäureentwickelung weisse Flocken, die aus Weingeist in federförmigen Krystallen anschiessen. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist $C_{10}H_{15}Cl$; sie ist bei gewöhnlicher Temperatur weich und knetbar, schmilzt bei etwa 60°, sublimirt und zersetzt sich bei Erhöhung der Temperatur; auch bei gewöhnlicher Temperatur verdampft sie ziemlich rasch; in Wasser ist sie nicht, in kaltem Weingeist wenig löslich, riecht nach Campher und lenkt die Polarisationsebene nicht ab. — Beim Erhitzen von 2 Aeq. Phosphorchlorid mit 1 Aeq. Campher verschwindet erst über 100° das Phosphorchlorid und Wasser fällt ein Oel, das nach einigen Tagen fest wird und nach dem Abpressen aus alkoholischer Lösung Krystalle absetzt, die denen der vorigen Verbindung gleichen; ihre Zusammensetzung ist $C_{10}H_{16}Cl_2$. Diese Verbindung verliert über Schwefelsäure Salzsäure, indem sie wahrscheinlich in $C_{10}H_{15}Cl$ übergeht, ist weich, schmilzt bei 70°, sublimirt und zersetzt sich theilweise in höherer Temperatur und verflüchtigt sich auch etwas bei gewöhnlicher Temperatur; in Wasser ist sie nicht, in kaltem Weingeist wenig löslich und die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links. — Die Verbindung $C_{10}H_{15}Cl$ verliert bei anhaltendem Erhitzen Salzsäure und wird durch Kalium in ein unzersetzt siedendes Oel, wahrscheinlich $C_{10}H_{14}$, verwandelt.

Chlor verwandelt den in Phosphorchlorür gelösten Campher in Chlorsubstitute. Das Product $C_{10}H_{12}Cl_4O$ entsteht bei vollständiger Sättigung der Lösung mit Chlor, wobei zuletzt auf 100° erhitzt wird; nach dem Waschen mit Wasser ist es ein grünliches, dickflüssiges Oel, das gewürzhaft riecht, in Weingeist und Aether leicht löslich ist und sich über 100° zersetzt. Wird es bei 100° anhaltend mit Chlorgas behandelt, so entsteht $C_{10}H_{10}Cl_6O$, welches Wachsconsistenz hat, sonst dem vorigen Product gleicht und durch Chlor nicht weiter verändert wird (Claus, l. c.).

Brom löst den Campher in reichlicher Menge und nach einigen Stunden setzen sich zuweilen schöne rothe Prismen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O, Br_2$ ab; sie zerfliessen an der Luft und zersetzen sich schnell in Brom und Campher, verwandeln sich mit Wasser in eine rothe Flüssigkeit, die sich nach und nach unter Abscheidung von Campher zersetzt, und entwickeln beim Erhitzen Brom, etwas Bromwasserstoff und hinterlassen wenig veränderten Campher (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 28, 333).

Die Lösung des Camphers in Brom giebt mit Phosphorbromür ölige Bromsubstitute des Camphers (Claus, l. c.).

Gleiche Theile Jod und Campher bilden beim Zusammenreiben ein braunes, dickflüssiges Gemisch, das nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist und bei der Destillation Jodwasserstoff, Camphin (C_9H_{16}), Colophen — veilchenartig riechendes, dickes, gelbliches Oel, von sehr hohem Siedepunkte und vielleicht identisch mit dem Colophen aus Terpentinöl — und Camphokreosot — gelbliches Oel, wie Kreosot riechend und schmeckend und wie dasselbe sich gegen Kali verhaltend, aber leichter als Wasser (nach Schweizer (Journ. f. prakt. Chem. 26, 118) identisch mit dem Carvacrol aus Kümmelöl) — übergehen lässt, während im Rückstande Camphoresin — dem Asphalt ähnliches Harz — bleibt (Claus, l. c.).

Linksdrehender Campher. — Er gleicht vollkommen dem vorhergehenden Campher (Schmelzpunkt 175°, Siedepunkt 204°), lenkt aber die Polarisationsebene so weit nach links ab, als dieser nach rechts. — Man gewinnt ihn aus dem Oel von Matricaria Parthenium durch Abkühlen auf — 5° (Dessaignes und Chautard, Ann. 68, 342) und aus dem Krappfuselöl, aus welchem bei der Destillation über 230° linksdrehendes Borneol sich verflüchtigt, das bei Behandlung mit Salpetersäure linksdrehenden Campher liefert (Jeanjean, Ann. 101, 94).

Ein optisch unwirksamer Campher scheidet sich aus dem Lavendelöl ab (Biot, Compt. rend. 15, 710).

Gleiche Zusammensetzung mit dem Campher besitzen das flüchtige Oel des Wermuths (Artemisia absinthium), von Pulegium micranthum, Menta pulegium (Poleyöl) und vielleicht von Matricaria Chamomilla.

Das Wermuthöl ist grün, riecht nach Wermuth, besitzt bei 24° das spec. Gew. 0,973, nach wiederholtem Rectificiren über Kalk den Siedepunkt 205° und lenkt die Polarisationsebene nach rechts: $[\alpha] = + 20°,6$. — Mit Salpetersäure liefert es ein nicht krystallisirendes Harz, mit Phosphorsäureanhydrid Cymol und mit Phosphorchlorid eine Verbindung $C_{10}H_{15}Cl$ (Leblanc. Zeller. Sachse).

Oel von Pulegium micranthum (in den südlichen Steppen Russlands wachsend). Es ist dünnflüssig, gelblich, riecht nach Pfeffermünz- und Salveiöl, besitzt bei 17° das spec. Gew. 0,932, siedet bei etwa 227° und wird bei — 17° nicht fest. — An der Luft nimmt es Sauerstoff auf und wird dick, mit Salpetersäure, chromsaurem Kalium und Schwefelsäure und mit schmelzendem Kalihydrat bildet es Essigsäure und homologe Säuren und zerlegt sich beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in ein Harz und ein flüchtiges Oel (Buttlerow, Centralbl. 1854, 359).

Das Poleyöl siedet zwischen 183° und 188° und besitzt das spec. Gew. 0,9255 (Kane).

Kamillenöl, $C_{10}H_{16}O$ (?) (Zeller, Buchner's Repert. 25, 467. Steer, ibid. 61, 85. Bornträger, Ann. 49, 244). — Die Blüthen von Matricaria Chamomilla werden mit Wasser oder Wasserdampf destillirt und das auf dem wässrigen Destillat schwimmende Oel abgehoben. — Dunkelblaues, fast undurchsichtiges Oel, das stark nach Kamillen riecht, das spec. Gew. 0,92 bis 0,94 besitzt, bei 12° völlig flüssig, bei 5° dickflüssig, bei — 6° fest ist, an der Luft verharzt, bei der Destillation für sich braunes Harz hinterlässt und mit Salpetersäure sich grün, dann braun färbt und beim Erwärmen damit in ein Harz verwandelt wird.

§. 516. **Camphinsäure**, $C_{10}H_{16}O_2$ (?) (Berthelot, Ann. 112, 363). — Sie entsteht aus dem Campher beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge zugleich mit Borneocampher:

$$\underset{\text{Campher.}}{2\,C_{10}H_{16}O} + H_2O = \underset{\text{Borneocampher.}}{C_{10}H_{18}O} + \underset{\text{Camphinsäure.}}{C_{10}H_{16}O_2}.$$

In zugeschmolzenen Röhren erhitzt man Campher mit alkoholischer Kalilauge längere Zeit auf 100° oder kürzere (mehrere Stunden) auf 180°, behandelt die Masse mit Wasser, welche den Borneocampher ungelöst lässt, das überschüssige Alkali und das camphinsaure Salz aber auflöst, verdampft den Auszug zur Entfernung des Weingeistes, versetzt mit Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirt, entfernt das schwefelsaure Kalium grösstentheils durch Krystallisation und entzieht das camphinsaure Kalium dem Rückstande mit Weingeist, welcher es beim Verdunsten als zerfliesslichen Syrup hinterlässt. Schwefelsäure scheidet daraus die Camphinsäure ab. — Sie ist eine fast feste Masse, schwerer als Wasser und unlöslich darin, leicht löslich in Weingeist, zersetzt sich beim Erhitzen und wird von siedender Salpetersäure in eine Nitroverbindung (nicht in Camphersäure) verwandelt. — Die Lösungen der camphinsauren Alkalien werden nicht von den Salzen der alkalischen Erden, aber von Silber-, Kupfer-, Blei-, Zink- und Eisensalzen gefällt.

§. 517. **Campholsäure**, $C_{10}H_{18}O_2$. — Sie wurde von Delalande (Ann. 38, 337) und Barth (Ann. 107, 249) untersucht.

In einem verschlossenen Rohr leitet man über Natronkalk bei 300° bis 400° Campherdämpfe hin und her, zieht das Product mit kochendem Wasser aus und sättigt das Filtrat mit einer Säure; die abgeschiedene Campholsäure wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. — Sie ist weiss, reagirt sauer, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt aus diesen Lösungen, schmilzt bei 80° und siedet unverändert bei 250°. — Mit Kalihydrat geschmolzen liefert sie eine schaumige Masse und entwickelt in höherer Temperatur einen gewürzhaft riechenden Rauch (keine Essigsäure und Caprinsäure). Mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt liefert sie Campholen und wahrscheinlich Kohlenoxyd:

$$C_{10}H_{18}O_2 = CO + H_2O + \underset{\text{Campholen.}}{C_9H_{16}}.$$

Bei trockner Destillation des Calciumsalzes tritt öliges Campholon, $C_{19}H_{34}O$, auf.

Campholsaures Calcium, $2(C_{10}H_{17}CaO_2) + H_2O$, wird als weisses Krystallpulver von Chlorcalcium aus dem Ammoniumsalz der Säure gefällt. — Campholsaures Silber, $C_{10}H_{17}AgO_2$, ist ein käsiger Niederschlag.

§. 518. **Camphersäure**, $C_{10}H_{16}O_4$. — Sie wurde 1785 von Kosegarten entdeckt, später von Bouillon-Lagrange, Buchholz, Brandes (Schweigg. Journ. 38, 269), Liebig (Ann. 22, 38), Laurent (Journ. f. prakt. Chem. 11, 287; 35, 501), Malaguti (Journ. f. prakt. Chem. 11, 294; 67, 277); Walter (Ann. 36, 59; 48, 248) und Anderen untersucht. — Die Camphersäure entsteht bei der Oxydation des Cam-

phers mit Salpetersäure. Man kennt verschiedene Modificationen, die in allen ihren Eigenschaften, mit Ausnahme des Verhaltens gegen die Polarisationsebene, vollkommen gleich sind: Rechtscamphersäure aus dem rechtsdrehenden Laurineencampher; Linkscamphersäure aus dem linksdrehenden Matricariacampher dargestellt; letztere lenkt die Polarisationsebene genau so weit nach links, wie erstere nach rechts ab (für die Lösung in Essigsäure oder Weingeist ist $[\alpha] = +$ oder $- 38^0$ bis 39^0) und beim Verdunsten einer Lösung, welche gleichviel von jeder Säure enthält, resultirt eine optisch unwirksame Paracamphersäure. Dieselben Verhältnisse finden sich bei der Rechts- und Linksweinsäure und der Traubensäure (§. 234) (Chautard, Ann. 101, 97). — Der Campher wird in einer tubulirten Retorte so lange mit 10 bis 12 Th. starker Salpetersäure unter häufigem Zurückgiessen des Destillats gekocht, bis er sich vollständig gelöst hat, die Lösung verdunstet, mit Wasser vermischt und der Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Die Camphersäure bildet sich rascher, wenn der Campher mit 4 bis 5 Th. starker Salpetersäure (1,34 spec. Gew.) erhitzt und von Zeit zu Zeit rauchende Salpetersäure nachgegossen wird. — Die Camphersäure bildet kleine, rhombische Säulen, besitzt keinen Geruch, einen schwach sauren Geschmack, schmilzt bei $62^0,5$ und erstarrt wieder krystallinisch, sublimirt in höherer Temperatur und zerlegt sich dabei in Wasser und Anhydrid, löst sich schwer in kaltem, viel mehr in heissem Wasser und leicht in Weingeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen.

Ausser bei der Destillation liefert die Camphersäure das Anhydrid, wenn sie in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit Wasser wieder gefällt, wenn sie mit Phosphorchlorid destillirt und wenn ihr Kalium- oder Natriumsalz mit Perchloräther (S. 136. Malaguti, Journ. f. prakt. Chem. 67, 278) destillirt wird. — Bei der Auflösung in rauchender Schwefelsäure oder beim Erwärmen der Lösung in englischer Schwefelsäure auf 60^0 entsteht unter Kohlenoxydentwickelung Sulfocamphylsäure:

$$\text{Ө}_{10}H_{16}\Theta_4 + \text{S}H_2\Theta_4 = \text{Ө}_9H_{16}\text{S}\Theta_6 + \text{Ө}\Theta + H_2\Theta.$$

Sulfocamphylsäure.

Die Camphersäure entwickelt beim Erhitzen mit syrupdicker Phosphorsäure auf 195^0 Kohlenoxyd und zwei Kohlenwasserstoffe, Ө_9H_{16} (Siedepunkt 123^0) und $\text{Ө}_{18}H_{30}$? (Siedepunkt 250^0), im Rückstande bleibt viel Kohle, aber keine sogenannte gepaarte Phosphorsäure (Gille). Phosphorsäureanhydrid scheint ähnlich zu wirken (Walter).

Camphersaures Calcium liefert bei der Destillation Phoron, Kohlensäure und Wasser:

$$\text{Ө}_{10}H_{16}\Theta_4 = \text{Ө}_9H_{14}\Theta + \text{Ө}\Theta_2 + H_2\Theta.$$

Phoron.

Die Camphersäure passirt den thierischen Organismus unverändert.

Die Camphersäure bildet neutrale und saure Salze; neutrale Salze mit zwei verschiedenen Metallen haben trotz wiederholter Versuche nicht erhalten werden können. Die neutralen Salze der leichten Metalle sind sehr auflöslich in Wasser (nach Bouillon schwer, nach Bran-

des leicht löslich; die Angaben des letzteren sind durch Versuche von Kempen und Gille bestätigt).

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_{14}K_2O_4$, und Natriumsalz, $C_{10}H_{14}Na_2O_4$, sind zerfliesslich und schwierig in Krystallen zu erhalten. — Das Bariumsalz, $C_{10}H_{14}Ba_2O_4 + 5H_2O$ und $4H_2O$, krystallisirt in zu Büscheln vereinigten Säulen und verliert bis 150° $4H_2O$, bis 200° $5H_2O$; es löst sich sehr leicht in Wasser. Ein saures Salz, $C_{10}H_{15}BaO_4, C_{10}H_{16}O_4$, scheidet sich in schwer löslichen Krystallen ab, wenn eine Lösung der Camphersäure nur zur Hälfte mit kohlensaurem Barium neutralisirt wird, und lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Das Salz $C_{10}H_{15}BaO_4$ konnte nicht erhalten werden (Gille). — Das Calciumsalz, $C_{10}H_{14}Ca_2O_4 + 8H_2O$, bildet leicht lösliche Krystalle (Gille). — Das Magnesiumsalz schiesst in leicht löslichen Krystallen mit verschiedenem Wassergehalt an: $C_{10}H_{14}Mg_2O_4 + 12H_2O$; $2(C_{10}H_{14}Mg_2O_4) + 15H_2O$ und $27H_2O$. — Das Eisen[oxyd]salz ist ein hellbrauner voluminöser Niederschlag. — Das Bleisalz, $C_{10}H_{14}Pb_2O_4$, ist ein weisser Niederschlag, der sich beim Erhitzen in Bleioxyd und Camphersäureanhydrid zerlegt. — Das Silbersalz, $C_{10}H_{14}Ag_2O_4$, ist ebenfalls ein weisser Niederschlag.

Beim Kochen des Camphersäureanhydrids mit Lösungen der Alkalien entstehen eigenthümliche, mit den camphersauren isomere Salze.

Beim Abdampfen der salpetersauren Lösung der Camphersäure in einer Porzellanschale erhielt Blumenau (Ann. 67, 119) eine zähflüssige Masse, aus deren Lösung in heissem Wasser sich beim Erkalten Krystallkörner absetzten; diese schmolzen schwierig, sublimirten unzerzetzt, aber nicht krystallinisch, lösten sich schwierig in Wasser, reagirten sauer und bildeten mit den Metallen Salze.

Aether der Camphersäure.

Bei Digestion der Alkohole mit Camphersäure und Schwefelsäure oder Salzsäure entstehen nur die sauren Aether, welche sich bei der Destillation in Wasser, Camphersäureanhydrid und den neutralen Aether zerlegen, z. B.:

$$2C_{10}H_{15}(C_2H_5)O_4 = C_{10}H_{14}(C_2H_5)_2O_4 + C_{10}H_{14}O_3 + H_2O.$$

Aethylcamphersäure. — Camphersäure-Aethyläther. — Camphersäureanhydrid.

Methylcamphersäure, $C_{10}H_{15}(CH_3)O_4$ (Loir, Journ. f. prakt. Chem. 58, 278). Ueber Darstellung vergl. Aethylcamphersäure. — Sie krystallisirt in Nadeln oder Tafeln, löst sich leicht in Weingeist und Aether, wenig in Wasser, schmilzt bei 68° und zerlegt sich bei der Destillation (siehe oben); $[\alpha] = +51^{\circ},4$ für den gelben Strahl. Sie reagirt sauer und giebt mit Bleizucker und essigsaurem Kupfer krystallinische Niederschläge.

Aethylcamphersäure, $C_{10}H_{15}(C_2H_5)O_4$ (Malaguti, Ann. 22, 45). — 2 Th. Camphersäure werden mit 4 Th. absolutem Weingeist und 1 Th. Schwefelsäure destillirt; das etwa die Hälfte betragende Destillat wird zurückgegossen und aus dem Rückstande in der Retorte mit Wasser die Aethylcamphersäure gefällt; zur Reinigung wird sie mit Wasser gewaschen, in Kalilauge gelöst, wieder mit Salzsäure gefällt, dann nach dem Waschen mit Wasser in Weingeist gelöst und aus dieser Lösung durch Verdunsten gewonnen.

Die Aethylcamphersäure ist eine wasserhelle, syrupdicke Flüssigkeit, von 1,095 spec. Gew. bei 20°,6, die schwach und eigenthümlich riecht und bitter, aber nicht sauer schmeckt, sich nicht in Wasser,

sehr wenig in Weingeist und Aether löst. Bei 196⁰ beginnt sie unter Zersetzung zu sieden. — Die Aethylcamphersäure reagirt sauer, bildet mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden leicht, mit den übrigen Metallen schwer oder nicht lösliche Verbindungen. — Das Silbersalz, $C_{10}H_{14}Ag(C_2H_5)O_4$, ist ein gallertartiger Niederschlag.

Camphersäure-Aethyläther, $C_{10}H_{14}(C_2H_5)_2O_4$ (Malaguti, l. c.). — Das Destillat der Aethylcamphersäure wird in kochendem Weingeist gelöst, die vom herauskrystallisirenden Camphersäureanhydrid abgegossene Mutterlauge mit Wasser gefällt, das abgeschiedene Oel mit verdünnter Kalilauge gewaschen, im Vacuum getrocknet und destillirt.

Der Camphersäure-Aethyläther ist ein bernsteingelbes Oel von 1,029 spec. Gew. bei 16⁰, das stark und unangenehm riecht, bitter schmeckt, bei 285⁰ bis 287⁰ siedet, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether ist, sich leicht in concentrirter Schwefelsäure löst und daraus durch Wasser wieder gefällt wird; nach dem Erhitzen der Lösung in Schwefelsäure, wobei keine schweflige Säure auftritt, scheidet Wasser ihn nicht mehr ab. Salzsäure und Salpetersäure sind selbst in der Hitze ohne Einwirkung, wässriges Kali zerlegt ihn erst bei anhaltendem Kochen in Weingeist und Camphersäure und Ammoniakgas zerlegt ihn nicht.

Trocknes Chlor im Ueberschuss in den Camphersäureäthyläther geleitet, bildet ein wasserhelles, dickflüssiges Oel: $C_{10}H_{14}(C_2H_3Cl_2)_2O_4$ (Malaguti, Ann. 32, 33); dasselbe riecht angenehm, löst sich nicht in Wasser, in 8 Th. Weingeist und Aether, besitzt bei 14⁰ das spec. Gew. 1,386, wird beim Erwärmen dünnflüssig und zersetzt sich dann und wird durch weingeistiges Kali in camphersaures, essigsaures und Chlorkalium verwandelt.

Camphersäure-Glyceryläther, Campherin, entsteht beim Erhitzen der Camphersäure mit Glycerin auf 200⁰; die Masse wird nach dem Erkalten mit wässrigem kohlensaurem Kalium vermischt und mit Aether geschüttelt, welcher das Campherin beim Verdunsten als zähe Masse zurücklässt (Berthelot, Ann. 88, 311).

Camphersäureanhydrid, $C_{10}H_{14}O_2, O$ (Bouillon-Lagrange. Laurent. Malaguti). — Das Sublimat, welches sich beim Erhitzen der Camphersäure in einer Retorte bildet, wird gesammelt oder Aethylcamphersäure destillirt, das Destillat in heissem Weingeist gelöst und das beim Erkalten der Lösung herauskrystallisirende Camphersäureanhydrid durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. — Das Camphersäureanhydrid krystallisirt in langen, weissen Nadeln von 1,194 spec. Gew. bei 20⁰,5, sublimirt schon bei 130⁰, schmilzt bei 217⁰ und destillirt unzersetzt bei 270⁰, löst sich wenig in kaltem und heissem Wasser, leicht in Weingeist und Aether; die weingeistige Lösung ist neutral und fällt die Metallsalze nicht. — In der Kälte absorbirt das Camphersäureanhydrid kein Ammoniakgas, beim Erhitzen in dem Gase destillirt eine gelbliche, durchsichtig erstarrende und mit Kali Ammoniak entwickelnde Masse über; die siedende weingeistige Lösung des Anhydrids bildet mit Ammoniak campheraminsaures Ammonium und wahrscheinlich auch Campheramid; beim Erhitzen mit Anilin entstehen Campheranilsäure und Campheranil.

Campheramid, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{14}\mathrm{O}_2\\ \mathrm{H}_2\\ \mathrm{H}_2\end{matrix}\right\}\mathrm{N}_2$. — Es bildet sich wahrscheinlich (Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 27, 314), wenn Ammoniakgas durch die Lösung des Camphersäureanhydrids in absolutem Weingeist geleitet wird; beim Verdunsten der Lösung bleibt ein in Wasser unlöslicher Syrup, der von kalter Salzsäure nicht zerlegt wird, mit Kalihydrat Ammoniak entwickelt und camphersaures Kalium bildet.

Campherimid, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{14}\mathrm{O}_2\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$ (Laurent, Ann. 60, 325). — Es entsteht aus der Campheraminsäure oder dessen Ammoniumsalz beim Erhitzen auf 150° bis 160°, oder bei der Destillation; die farblose glasige Masse wird aus Weingeist umkrystallisirt. — Sechsseitige Tafeln, beim Erwärmen schmelzend, in höherer Temperatur destillirend, nicht in Wasser, leicht in kochendem Weingeist und in erwärmter concentrirter Schwefelsäure löslich. — Kalihydrat entwickelt aus der kochenden weingeistigen Lösung Ammoniak.

Campheraminsäure, $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{14}\mathrm{O}_2\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\mathrm{N}\\ \mathrm{O}\end{matrix}$ (Laurent, l. c.). — Durch die gesättigte Lösung des Camphersäureanhydrids in heissem absolutem Weingeist wird Ammoniak geleitet, das beim Erkalten herauskrystallisirende campheraminsaure Ammonium in kaltem Wasser gelöst und mit Salzsäure zerlegt; die sich abscheidende Campheraminsäure wird aus schwachem Weingeist umkrystallisirt. — Durchsichtige Säulen, die wenig in Wasser, mehr in Weingeist löslich sind, beim Erhitzen schmelzen und sich dabei zum Theil in glasig erstarrendes Campherimid zersetzen; bei 150° oder bei der Destillation ist diese Zersetzung vollständig. — Die Salze der Campheraminsäure sind krystallisirbar und löslich in Wasser.

Das Ammoniumsalz, $\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{16}(\mathrm{NH}_4)\mathrm{NO}_3 + \mathrm{H}_2\mathrm{O}$, bildet Krystalle, die bei 100° schmelzen. — Das Silbersalz, $\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{16}\mathrm{AgNO}_3$, scheidet sich beim Vermischen heisser weingeistiger Lösungen des Ammoniumsalzes und salpetersauren Silbers beim Erkalten als Gallerte aus, die unter dem Mikroskop ein Gewebe langer feiner Nadeln erkennen lässt.

Campheranil, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_6\mathrm{H}_5\\ \mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{14}\mathrm{O}_2\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$ (Laurent und Gerhardt, Ann. 68, 35). — Camphersäureanhydrid wird mit Anilin erwärmt, die beim Erkalten glasige Masse mit warmem Ammoniak übergossen, welches Campheranilsäure löst und Campheranil zurücklässt. — Es krystallisirt aus Aether in schönen Nadeln, die unzersetzt zu sublimiren scheinen, bei 116° schmelzen, sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser lösen und in letzterem schmelzen. Salpetersaures Silber bringt in der mit wenig Ammoniak vermischten Lösung in verdünntem Weingeist einen krystallinischen Niederschlag hervor.

Campheranilsäure, $\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{C}_6\mathrm{H}_5\\ \mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_4\mathrm{O}_2\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\mathrm{N}\\ \mathrm{O}\end{matrix}$ (Laurent und Gerhardt,

l. c.) — Vergl. Campheranil. — Die ammoniakalische Lösung setzt beim Erkalten nadelförmige Krystalle von campheranilsaurem Ammonium ab, deren wässrige Lösung mit Salpetersäure einen flockigen Niederschlag von Campheranilsäure giebt. — Sie schmilzt beim Waschen mit heissem Wasser zu einem Harz, das bei anhaltendem Kochen mit Wasser fest und krystallinisch wird und aus einer Lösung in heissem, sehr verdünntem Weingeist beim Erkalten in weissen Nadeln anschiesst, aus stärkerem Weingeist sich aber ölartig absetzt; in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, beim Erwärmen wird sie weich und krystallisirt theilweise, bei der Destillation zerlegt sie sich in Camphersäureanhydrid und Anilin. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt entwickelt sie Kohlenoxyd. — Das campheranilsaure Ammonium erhält man sowohl in Krystallen, als auch als Harz; salpetersaures Silber bringt in seiner Lösung einen weissen Niederschlag, $C_{16}H_{20}AgNO_3$, hervor.

§. 519. Sulfocamphylsäure, $\left.\begin{matrix}C_9H_{14}SO_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ (Walter, Journ. f. prakt. Chem. 21, 241; 30, 122). — Gepulvertes Camphersäureanhydrid wird in concentrirte Schwefelsäure unter Umrühren eingetragen, die klare Lösung vorsichtig auf 45°, zuletzt auf 60° im Wasserbade erwärmt, nach Aufhören der Kohlenoxydentwickelung mit Wasser verdünnt, von der abgeschiedenen Camphersäure filtrirt und das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Die sich abscheidenden Krystalle der Sulfocamphylsäure werden zerdrückt, zwischen Papier gepresst und in Weingeist gelöst, welche Lösung man freiwillig verdunsten lässt. — Die Sulfocamphylsäure bildet farblose Säulen, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten, im Vacuum dasselbe verlieren, bei 160° bis 165° unter Zersetzung schmelzen, sich leicht in Wasser und Weingeist und auch in Aether lösen. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt sie sich, mit Brom entwickelt sie Bromwasserstoff und Chlor fällt aus der Lösung ein zähes Oel. — Nur die neutralen Salze der Sulfocamphylsäure sind bekannt, welche sich alle in Wasser lösen.

Das Kaliumsalz, $C_9H_{14}K_2SO_6$, scheidet sich in sehr feinen Nadeln ab, wenn die alkoholische Lösung der Säure mit einer weingeistigen Kalilösung neutralisirt wird. — Das Bariumsalz, $C_9H_{14}Ba_2SO_6$, ist eine nicht krystallinische, gummiartige Masse. — Das Silbersalz, $C_9H_{14}Ag_2SO_6$, besteht aus farblosen oder gelben Krystallkrusten und ist schwerer löslich als die übrigen Salze.

§. 520. Phoron, $C_9H_{14}O$. — Es wurde 1849 von Gerhardt und Liés-Bodart (Ann. 72, 293) bei trockner Destillation des camphersauren Calciums erhalten, von Fittig (Ann. 112, 311) unter den Producten der Einwirkung des gebrannten Kalks auf Aceton gefunden und von Liés-Bodart (Ann. 100, 352) bei der Destillation des Zuckers mit Kalk gewonnen; bei dieser letzten Bereitungsweise bildet sich wahrscheinlich zuerst Aceton, welches dann mit Kalk Phoron liefert.

Kleine Portionen des camphersauren Calciums unterwirft man in Retorten der trocknen Destillation und scheidet aus dem Destillat durch fractionirte Destillation das bei 208° siedende Product. — Aus den Zersetzungsproducten des Acetons mit gebranntem Kalk wird die bei gleichem Siedepunkte übergehende Flüssigkeit abgeschieden (vergl. S. 298). — Das Phoron ist eine gelbliche, an der Luft sich dunkler färbende Flüssigkeit, die eigenthümlich riecht,

sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst, bei 12⁰ das spec. Gew. 0,93 besitzt und bei 208⁰ unter geringer Zersetzung siedet. — Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe, Wasser fällt es grösstentheils wieder. Salpetersäure verwandelt es in ein Harz. Mit Natronkalk destillirt geht ein bei 240⁰ siedendes, farbloses Oel über. Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt entsteht Cumol:

$$C_9H_{14}O = \underset{\text{Cumol.}}{C_9H_{12}} + H_2O.$$

Bei der Destillation mit Phosphorchlorid geht ein angenehm riechendes Oel über, Chlorphoryl, $C_9H_{13}Cl$, das leichter als Wasser ist, bei 175⁰ siedet und beim Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr ein krystallinisches Product — vielleicht $C_9H_{15}N, HCl$ — liefert.

Nach Chautard (Journ. f. prakt. Chem. 71, 310) entsteht bei zwölfstündigem Erhitzen von 1 Th. Campher mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade eine gelbe Lösung, die beim Vermischen mit Wasser ein Oel fallen lässt, das nach dem Waschen mit Kalilauge und der Rectification die Zusammensetzung $C_8H_{12}O$ besitzen soll; er nannte dasselbe Camphren und führt von demselben an, dass das spec. Gew. bei 6⁰ = 0,974 ist und es bei 240⁰ siedet. — Limpricht und Schwanert fanden bei Wiederholung dieser Versuche, dass das Oel gleiche Zusammensetzung mit dem Phoron besitzt, vielleicht mit demselben identisch ist; der Siedepunkt liegt zwischen 225⁰ bis 240⁰, das spec. Gew. ist bei 20⁰ = 0,9614. Natrium löst es bei gelindem Erwärmen unter Wasserstoffentwickelung und die entstandene gelbliche feste Masse liefert mit Jodmethyl ein wahrscheinlich $C_{18}H_{27}(CH_3)O_2$ (Siedepunkt 225⁰ bis 230⁰), mit Chloracetyl ein wahrscheinlich $C_{18}H_{27}(C_2H_3O)O_2$ (Siedepunkt 230⁰ bis 240⁰) zusammengesetztes Oel.

§. 521. Campholen (Camphylwasserstoff), C_9H_{16} (Gille). — Camphersäure wird mit syrupdicker Phosphorsäure in einer geräumigen Retorte destillirt, das Destillat durch Schütteln mit Kalilauge von übergerissener Camphersäure befreit, mit Wasser gewaschen, getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen; es wird dadurch zerlegt in das bei 123⁰ siedende Campholen und den bei 250⁰ siedenden Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{30}$.

Das Campholen ist ein wasserhelles, leicht bewegliches Liquidum, riecht etwas dem Terpentinöl ähnlich, besitzt das spec. Gew. 0,793 bei 25⁰ und siedet bei 123⁰.

Es löst sich in einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure und Wasser fällt aus der Lösung eine rothgelbe, ölige Nitroverbindung; bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Oxalsäure und eine andere nicht näher untersuchte Säure. — Trockner Chlorwasserstoff wird in grosser Menge vom Campholen absorbirt unter Bildung einer dunkel gefärbten, campherartig riechenden Flüssigkeit. Chlor verwandelt das auf Wasser schwimmende Campholen in ein schweres, gelbes Oel, das nicht unzersetzt destillirbar ist. — Beim Vermischen des Campholens mit kalt gehaltener rauchender Schwefelsäure tritt Zersetzung unter Entwickelung schwefliger Säure und Abscheidung brauner Massen ein.

Delalande (Ann. 38, 340) erhielt bei der Destillation der Campholsäure mit Phosphorsäureanhydrid einen Kohlenwasserstoff von glei-

cher Zusammensetzung, den er auch Campholen nennt, dessen Siedepunkt aber bei 135° beobachtet wurde.

Camphyl, $C_{18}H_{30}$ $\left(\begin{matrix}C_8H_{15}\\C_8H_{15}\end{matrix}\right)$ (Gille). — Es ist das bei 250° siedende Oel, welches bei der Destillation der Camphersäure mit Phosphorsäure auftritt (vergl. Campholen). — Das Camphyl ist immer etwas gelblich gefärbt, riecht aromatisch, besitzt bei 21° das spec. Gew. 0,889, siedet bei 250°, zersetzt sich aber bei jeder Destillation etwas und hinterlässt einen geringen braunen Rückstand.

Camphin, $C_{10}H_{18}$ (C_9H_{16}?) (Claus, Journ. f. prakt. Chem. 25, 269). — Campher wird mit dem gleichen Gewicht Jod destillirt, das Destillat nochmals rectificirt und das unter 180° Uebergehende für sich gesammelt, welches nach dem Schütteln mit concentrirter Kalilauge, mehrmaliger Rectification über Natronkalk und zuletzt über Kalium (das in Berührung mit dem Oel nicht mehr blau anlaufen darf) vollkommen reines Camphin ist. — Es ist ein farbloses, dünnes Oel, welches angenehm nach Muscatblüthen und zugleich nach Terpentin riecht, das spec. Gew. 0,827 bei 25° besitzt, bei 167° bis 170° siedet und sich in Weingeist, Aether und den flüchtigen Oelen, jedoch nicht in Wasser, den verdünnten Säuren und Alkalien löst. — Concentrirte Schwefelsäure löst nur wenig Camphin und färbt sich gelb, beim Erwärmen tritt Zersetzung unter Entwickelung schwefliger Säure ein. Rauchende Salpetersäure wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch ein und Wasser scheidet nach kurzer Zeit ein gelbes, nach Zimmt riechendes Oel, nach längerer Einwirkung ein dickes, rothes, in Kalilauge lösliches Oel ab. Jod wird mit rother Farbe von Camphin zerlegt und nach einiger Zeit tritt Verharzung ein; Brom greift es heftig an und bildet ölförmige Bromsubstitutionsproducte; Chlor wirkt etwas weniger energisch und bildet Chlorsubstitute, die um so dickflüssiger sind, je mehr Chlor sie enthalten. Antimonchlorid bewirkt Verharzung des Camphins.

§. 522. Borneen, Campheröl, $C_{10}H_{16}$. — Es fliesst aus den Einschnitten, welche in die jüngeren Stämme von Dryabalanops Camphora gemacht werden, und enthält ein Harz, welches bei der Destillation zurückbleibt. Das Oel ist leichter als Wasser, riecht dem Terpentinöl ähnlich, siedet bei 165° und lenkt die Polarisationsebene nach links: $[\alpha] = -39°,8$. An der Luft absorbirt es rasch Sauerstoff und wird zu $C_{10}H_{16}O_2$; es absorbirt ebensoviel Chlorwasserstoff wie Terpentinöl (Pelouze, Ann. 40, 326).

Nach Lallemand (Ann. 114, 193) zeigt das Oel aus Dryabalanops Camphora ganz andere Eigenschaften. Es ist etwas zähflüssig, röthlich, riecht stark balsamisch und lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Bei der Destillation kommt es gegen 180° in's Sieden, der Siedepunkt steigt allmälig bis 300° und es bleibt dann ein die Hälfte des Oels betragender Rückstand. Der unter 300° übergehende Theil lässt sich durch fractionirte Destillation (bei vermindertem Druck) in zwei Theile zerlegen:

1) Beginnt bei 180° zu sieden, der Siedepunkt steigt allmälig auf 190°, wobei das spec. Gew. zunimmt und das Rotationsvermögen geringer wird, welche bei dem bei 180° Uebergehenden 0,86 spec. Gew. bei 15° und $[\alpha] = + 13°$ sind. Die Zusammensetzung ist $C_{10}H_{16}$, mit Salzsäure entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{16}, HCl$, die flüssig ist und nur Krystalle liefert, wenn man sie mit rauchender Salpetersäure in einer Retorte erhitzt; die Krystalle sind denen der gleich zusammengesetzten Terpentinölverbindung sehr ähnlich, lenken aber die Polarisationsebene nach rechts ab.

2) Ist ein zähflüssiges Oel von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ oder $C_{15}H_{24}$, wenig löslich in Weingeist, fängt bei 255° an zu sieden, der Siedepunkt steigt aber rasch auf 270° und das spec. Gew. von 0,90 auf 0,921 bei 20°; das Meiste destillirt bei 260°. Das zuerst Uebergehende lenkt die Polarisationsebene schwach nach links, das später Uebergehende nach rechts, zunehmend bis 265°, dann wieder abnehmend bis 270°, wo das Destillat optisch unwirksam ist. An der Luft verharzt es rasch, mit Salzsäure entsteht eine krystallinische Verbindung, $C_{15}H_{24}, 2HCl$, die aus Aetherweingeist in farblosen, vierseitigen Prismen anschiesst, in Weingeist wenig, in Aether leicht löslich ist, bei 125° schmilzt, bei 175° sich zersetzt und bei 100° durch Bleioxyd, Quecksilberoxyd und alkoholische Kalilösung unter Bildung von Chlormetall und eines Kohlenwasserstoffs zersetzt wird (dieser, $C_{10}H_{16}$, besitzt bei 25° das spec. Gew. 0,90, siedet bei 260°, dreht die Polarisationsebene stark nach links und vereinigt sich wieder mit Chlorwasserstoff zu einer krystallinischen Verbindung).

Der bei Destillation des Oels von Dryabalanops Camphora über 300° bleibende Rückstand ist ein Harz, das bei 100° weich wird, sich wenig in Weingeist, leichter in Aether löst, die Polarisationsebene nach rechts ablenkt, sich nicht mit Basen verbindet und sauerstoffhaltig ist.

Das von Laurus Camphora abstammende Oel ist leichtflüssig, fast farblos, riecht stark nach gewöhnlichem Campher und lenkt die Polarisationsebene nach rechts. Durch fractionirte Destillation lässt es sich in (bei 205° übergehenden) gewöhnlichen Campher und einen bei 180° siedenden Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, zerlegen, welcher dem Citronenöl sehr ähnlich ist, die Polarisationsebene stark nach rechts ablenkt und mit Chlorwasserstoff eine bei 42° schmelzende, krystallisirbare Verbindung, $C_{10}H_{16}, 2HCl$, bildet (Lallemand, Ann. 114, 196; früher Martius, Ann. 27, 63).

Das Krappfuselöl lässt bei der Destillation unter 230° eine Flüssigkeit übergehen, aus der durch Digestion mit Kali und Chlorcalcium und fractionirte Destillation bei 160° siedendes Borneen gewonnen wird (Jeanjean, Ann. 101, 94).

Im Baldrianöl (durch Destillation der Wurzel von Valeriana officinalis mit Wasser erhalten; vergl. §. 118) ist das Borneen mit Valeriansäure und Valerol enthalten. Bei der Destillation der flüchtigeren Theile über geschmolzenem Kalihydrat, wobei das Valerol in baldriansaures Kalium übergeht, verflüchtigt sich ein Gemenge von Borneol und Bor-

neen (Valeren), das bei wiederholter fractionirter Destillation das letztere als zuerst übergehendes Product liefert. Es ist ein farbloses, nach Terpentin riechendes Oel, leichter als Wasser und bei 160° siedend. Es bildet mit Salzsäure eine krystallinische Verbindung, wird durch heisse Salpetersäure heftig angegriffen und verwandelt sich bei längerem Stehen mit Kalilauge in Borneol (Gerhardt, Ann. 45, 29).

Baldrianöl. — Es ist ein Gemisch von Valeriansäure, Borneen, Borneol und Valerol. Nach Gerhardt (l. c.) gewinnt man das Valerol, $C_6H_{10}O$, durch Destillation des Oels im Kohlensäurestrome, Aufsammeln des zuletzt Uebergehenden und Erhitzen desselben auf 200°; beim Abkühlen mit Eis krystallisirt es. — Farblose Säulen, die bei 20° undurchsichtig werden und zu einem auf Wasser schwimmenden, schwach nach Heu riechenden Oel schmelzen, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. An der Luft wird es unter Kohlensäureentwickelung in Valeriansäure (und ein Harz) verwandelt, mit schmelzendem Kalihydrat entstehen unter Wasserstoffentwickelung ebenfalls kohlensaures und valeriansaures Salz, kochende Kalilauge ist dagegen ohne Einwirkung; warme Salpetersäure wirkt verharzend; concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe. Ammoniakgas wird reichlich absorbirt, ohne dass eine krystallinische Verbindung entsteht.

Nach Pierlot (Ann. de Chim. et de Phys. 1859, 56, 291) geht bei der Destillation des Baldrianöls mit Kali zuletzt — bei 280° — Valerol, $C_{12}H_{20}O$, über, das krystallinisch erstarrt, zwischen 210° und 430° siedet, an der Luft verharzt ohne sauer zu werden, auch beim Schmelzen mit Kalihydrat oder oxydirenden Substanzen keine Valeriansäure liefert. Die von Gerhardt aus dem Valerol gewonnene Valeriansäure soll demselben nur beigemengt gewesen sein, da sich beide nur durch Behandeln mit Alkalien, nicht durch Destillation allein trennen lassen.

§. 523. Pfeffermünzcampher, $C_{10}H_{20}O$. — Er wird durch Destilliren von Mentha piperita mit Wasser gewonnen und wurde von Gmelin (Handb. 3. Ausg. 2, 208), Dumas (Ann. 6, 252), Blanchet und Sell (Ann. 6, 293), Walter (Ann. 32, 288) und Kane (Journ. f. prakt. Chem. 20, 439) untersucht.

Das Pfeffermünzöl scheidet in niedriger Temperatur Krystalle des Pfeffermünzcamphers aus (amerikanisches erstarrt schon bei 0°), oder man unterwirft es der Destillation und erkältet das zuletzt übergehende Drittel. Der flüssig bleibende Theil des Oels ist noch nicht näher untersucht. — Wasserhelle, glänzende, nach Pfeffermünze riechende Säulen, die bei 36°,5 schmelzen, bei 208° (213°) unzersetzt sieden, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen lösen. — Der Pfeffermünzcampher wird von Chlor und Brom unter Entwickelung von Chlor- und Bromwasserstoff zersetzt, von Jod nicht verändert und von kochender Salpetersäure in eine noch nicht näher untersuchte Säure verwandelt. — Kalihydrat ist ohne Einwirkung, Kalium bildet beim Erwärmen mit dem Pfeffermünzcampher eine teigartige Masse, die sich auf Zusatz von Wasser in zwei Schichten theilt, von denen die obere wahrscheinlich ein Gemenge von Menthen und Pfeffermünzcampher ist. Der Pfeffermünzcampher absorbirt Salzsäuregas und wird zähflüssig. — Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Phosphorsäureanhydrid zerlegt er sich in Wasser und Menthen:

$$C_{10}H_{20}O = \underset{\text{Menthen.}}{C_{10}H_{18}} + H_2O.$$

Mit Phosphorchlorid tritt heftige Zersetzung unter Salzsäureentwickelung ein und bei der Destillation verflüchtigen sich Phosphoroxychlorid, Chlormenthen und salzsaures Menthen.

Das bei Einwirkung des trocknen Chlors auf geschmolzenen Pfeffermünzcampher im Dunkeln entstehende Product ist ein gelbes, nicht krystallisirendes und bei der Destillation sich zersetzendes Product; wahrscheinlich ein Gemenge von zweifach und dreifach gechlortem Pfeffermünzcampher. — Im directen Sonnenlicht verwandelt es sich mit Chlor zuletzt in ein dickflüssiges Oel, welches ein Gemenge von fünffach und sechsfach gechlortem Pfeffermünzcampher zu sein scheint.

Menthen, $Є_{10}H_{18}$ (Walter, Ann. 32, 288). — Der geschmolzene Pfeffermünzcampher wird nach und nach mit Phosphorsäureanhydrid versetzt, destillirt und das Destillat noch zweimal über Phosphorsäureanhydrid rectificirt. — Das Menthen ist eine eigenthümlich angenehm riechende, dünne Flüssigkeit, deren spec. Gew. 0,851 bei 21° ist und die bei 163° siedet, sich nicht in Wasser, wenig in Holzgeist, leicht in Terpentinöl löst und nur mit einer grösseren Menge Weingeist und Aether eine klare Lösung bildet. — Das Menthen wird von Chlor in fünffach gechlortes Menthen, $Є_{10}H_{13}Cl_5$ — gelbe, dicke Flüssigkeit, schwerer als Wasser — verwandelt, färbt sich mit Brom violett, entwickelt mit heisser Salpetersäure rothe Dämpfe und Kohlensäure und wenn die Salpetersäure keine Einwirkung mehr ausübt, haben sich in Wasser unlösliche weisse Flocken und eine ölige Säure ($Є_{10}H_{18}Θ_9$?) gebildet.

Das bei Destillation des Pfeffermünzcamphers mit Phosphorchlorid übergehende Oel ist nach Gerhardt salzsaures Menthen, $Є_{10}H_{18}$,HCl. Es ist blassgelb, leichter als Wasser, riecht eigenthümlich nach Muscatblüthen, siedet bei 204° unter theilweiser Zersetzung und wird selbst beim Kochen mit weingeistigem Kali nicht verändert.

Mit Menthen und Camphin ist noch ein Kohlenwasserstoff, Sebacin, isomer, der nach Petersen (Ann. 103, 187) bei trockner Destillation des sebacylsauren Calciums mit überschüssigem Kalk mit anderen Producten auftritt (S. 432). Er krystallisirt aus Weingeist in farblosen, fettartigen Blättchen, ist ohne Geruch, schmilzt bei 55° und siedet über 300°. Von Salpetersäure wird er kaum verändert.

Aetherische Oele, flüchtige Oele.

§. 524. Man zählt hierzu eine grosse Anzahl organischer Verbindungen, die meist folgende Eigenschaften besitzen: Es sind für sich oder mit Wasserdämpfen unzersetzt siedende Flüssigkeiten, seltener bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper, besitzen fast immer einen starken Geruch, lösen sich nicht oder nur wenig in Wasser, leichter in Alkohol und Aether und lösen selbst in der Regel Harze, flüssige und feste Fette, auch Phosphor und Schwefel und machen auf Papier einen verschwindenden Fettfleck.

Diese Eigenschaften kommen aber so vielen Verbindungen zu, welche wir jetzt nicht mehr zu den flüchtigen Oelen zählen, dass dadurch diese Gruppe keineswegs bestimmt charakterisirt ist; je mehr

die chemischen Verhältnisse der flüchtigen Oele studirt werden, desto geringer wird die Anzahl der zu ihnen gerechneten Körper, weil diese dann an anderen Orten im System ihren Platz angewiesen bekommen; wir bringen diejenigen, welche die oben erwähnten Eigenschaften besitzen, nur so lange vorläufig unter diese Rubrik, bis wir ihre chemische Natur erkannt haben.

Von den Producten des Thierreichs ist kein einziges hier anzuführen, denn die Carbolsäure z. B., die im Harn, im Bibergeil u. s. w. vorkommt, ist schon unter den aromatischen Verbindungen (§. 387) angeführt. — Auch unter den Producten des Mineralreichs wäre höchstens das Steinöl zu nennen, welches aber wahrscheinlich zu den sogenannten Alkoholradicalen (§. 110) gehört. — Die bei trockner Destillation vieler organischer Stoffe — Steinkohlen, Holz, Knochen u. s. w. — auftretenden flüchtigen Verbindungen sind gleichfalls fast alle schon im System aufgeführt, z. B. die Kohlenwasserstoffe Benzol u. s. w. (§. 414), die Alkohole Phenylalkohol u. s. w. (§. 386), die Basen Anilin u. s. w. (§. 397), Pyridin u. s. w. (§. 410). — Im Pflanzenreich treffen wir dagegen hier zu besprechende Verbindungen noch in grosser Menge.

Man gewinnt sie aus den Pflanzentheilen durch Auspressen (jedoch selten), wie z. B. Citronenöl, oder durch Destillation der Pflanzentheile mit Wasser oder Wasserdampf. Das Oel geht mit den Wasserdämpfen über und sammelt sich auf der Oberfläche des Destillats an, während ein geringer Theil im untenstehenden Wasser gelöst bleibt; man gewinnt ihn daraus durch Destillation nach Zusatz von Kochsalz, wobei das Oel zu Anfang mit übergeht, oder benutzt es auch, um neue Quantitäten derselben Pflanze damit zu destilliren. — Zur leichteren Trennung des Oels vom Wasser sammelt man die im Kühlgefässe condensirte Flüssigkeit in eigenthümlich geformten Flaschen (Florentiner Flaschen) auf.

Ist das flüchtige Oel bei 0° flüssig, so hat man es wohl Elaeopten, ist es dagegen bei dieser Temperatur fest, so hat man es Stearopten oder Campher genannt.

Eine grosse Anzahl der flüchtigen Oele besteht nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff und hat dann fast immer die Formel $C_{10}H_{16}$; andere enthalten noch Sauerstoff oder auch Schwefel (Knoblauchöl, Senföl §. 207).

Sehr selten ist das flüchtige Oel eine einfache Verbindung, in der Regel ist eine sauerstoffhaltige mit einem Kohlenwasserstoff gemengt und die Trennung beider kann durch fractionirte Destillation oder Destillation mit Kalihydrat (welches den sauerstoffhaltigen Bestandtheil bindet oder zerstört) bewirkt werden. Die chemische Natur des sauerstoffhaltigen Bestandtheils ist schon bei sehr vielen Oelen ermittelt; beispielsweise erwähnen wir: Alkohole: Thymol im Monardaöl, Thymianöl und Oel von Ptychotis ajowan (§. 395); Säuren: Valeriansäure im Baldrianöl (§. 118), Nelkensäure im Nelkenöl, Zimmtblätteröl, Pimentöl u. s. w.; zusammengesetzte Aether: Methylsalicylsäure

im Gaultheriaöl (§. 468); Aldehyde: Angelicaaldehyd im Römisch-Camillenöl (§. 217), Cuminol im Römisch-Kümmelöl (§. 454), Salicylaldehyd im Oel von Spiraea ulmaria (§. 475), Zimmtaldehyd im Zimmt- und Cassiaöl (§. 501).

Die flüchtigen Oele von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, deren Repräsentant das Terpentinöl ist, besitzen sehr grosse Aehnlichkeit in ihren Eigenschaften: Sie sind leichter als Wasser, sieden zwischen 150° bis 200° und lenken die Polarisationsebene ab. Durch Erhitzen für sich über den Siedepunkt, oder mit Säuren oder gewissen Salzen entstehen leicht andere Modificationen, die dann anderes specifisches Gewicht, Rotationsvermögen und andere Siedepunkte besitzen. — Sie absorbiren an der Luft Sauerstoff und verharzen; lässt man sie Jahre lang mit Sauerstoff unter einer Glocke in Berührung, so treten Kohlensäure und Wasserstoff auf (Saussure, Ann. 3, 163); ein Theil des vom flüchtigen Oel absorbirten Sauerstoffs wird ozonisirt und ist so lose gebunden, dass mit diesen Oelen die Reactionen des Ozons sehr leicht angestellt werden können (Schönbein). — Mit Salpetersäure anhaltend gekocht geben sie wohl alle dieselben Producte: flüchtige fette Säuren, Oxalsäure und mehrere andere krystallisirende Säuren, die aber nur beim Terpentinöl untersucht sind; die erste Einwirkung der concentrirten Salpetersäure auf das Oel besteht in Bildung eines braunen Harzes unter starker Wärmeentwickelung, die bis zur Entzündung steigen kann. — Bei sehr vielen dieser Oele ist beobachtet, dass sie in längerer Berührung mit Weingeist und Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur eine krystallinische Verbindung bilden, die aus Oelen verschiedener Abstammung erhalten, nicht nur dieselbe Zusammensetzung, $C_{10}H_{20}O_2, H_2O$ (Terpin), sondern auch so grosse Aehnlichkeit in den Eigenschaften besitzen, dass man sie für identisch halten kann; besonders charakteristisch für alle ist das Verhalten bei der Destillation mit geringen Mengen einer stärkeren Säure, wobei Verbindungen von der Formel $C_{20}H_{34}O$ (Terpinol) übergehen.

Beim raschen Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzen sich die flüchtigen Oele unter Entwickelung von Wärme und schwefliger Säure.

Mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff bilden sich Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}, HCl$ und $C_{10}H_{16}, 2HCl$, die vorzugsweise bei der Salzsäure untersucht sind. Es wird entweder das trockne Salzsäuregas in das kalt gehaltene Oel geleitet, oder dieses mit rauchender Salzsäure vermischt. Gewöhnlich entstehen zwei gleich zusammengesetzte Verbindungen, von denen die eine fest, die andere flüssig ist (fester und flüssiger künstlicher Campher); scheidet sich die feste Verbindung nicht bei längerem Stehen oder bei starker Abkühlung ab, so kann sie doch häufig dadurch zum Vorschein gebracht werden, dass man das flüssige Product in einer Retorte mit rauchender Salpetersäure erwärmt, wodurch die flüssige Verbindung zerstört wird und die feste unverändert sublimirt (Berthelot, Ann. 114, 194).

Bei der Destillation der salzsauren Verbindungen mit Kalk oder Baryt treten wieder Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ auf, die aber

von den zuerst zur Bildung der Verbindungen angewandten Oelen verschieden sind.

Jod löst sich anfangs mit brauner Farbe, aber bald tritt bei vielen Oelen heftiges Verpuffen ein. Brom bildet Substitutionsproducte und Bromwasserstoff. Ist gleichzeitig Wasser zugegen und fügt man allmälig so lange Brom hinzu, als dessen Farbe noch verschwindet, so werden bei den meisten Oelen (auf $C_{10}H_{16}$) 4 At. Brom verbraucht (Williams, Journ. f. prakt. Chem. 61, 18).

Chlor wird ebenfalls unter heftiger Reaction und Bildung von Substitutionsproducten absorbirt.

Sehr viele dieser Oele (z. B. Terpentinöl, Citronenöl, Bergamottöl, Copaivaöl, Sadebaumöl, Wachholderbeeröl, Lavendelöl) liefern bei der Destillation mit Wasser und unterchlorigsaurem oder unterbromigsaurem Calcium Chloroform oder Bromoform (Chautard, Compt. rend. 33, 671; 34, 485).

Die wichtigsten Untersuchungen über diese Oele sind ausgeführt von Dumas (Ann. 6, 245), Blanchet und Sell (Ann. 6, 259), Blanchet (Ann. 7, 154), Soubeiran und Capitaine (Ann. 34, 311), Deville (Ann. 37, 176; 71, 349), Berthelot (Ann. 88, 342), Zeller (Studien über ätherische Oele, Landau 1850) und Anderen.

§. 525. Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$. — Es findet sich in vielen zur Familie der Coniferen gehörenden Bäumen der Gattungen Pinus, Abies, Picea, Larix und war schon im achten Jahrhundert bekannt. — Das Terpentinöl wird gewonnen durch Destillation der Pflanzentheile der Coniferen mit Wasser, oder des Terpentins — das Harz, welches aus den in den Stamm der Coniferen gemachten Einschnitten fliesst — mit Wasser oder für sich. — Zur Reinigung wird das Terpentinöl nochmals destillirt für sich oder mit Wasser, oder mit verdünnten wässrigen Alkalien, welche Säuren zurückhalten, oder man schüttelt es mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, und wiederholt diese Operation mit dem abgehobenen Oel so oft, als sich die Säure noch braun färbt; auch durch Schütteln mit wenig starkem Weingeist (auf 8 Th. Terpentinöl 1 Th. Weingeist) wird das Terpentinöl von beigemengtem Harze befreit, es bilden sich dann in der Ruhe zwei Schichten, von welchen die untere das reinere Oel ist.

Man kann verschiedene Modificationen des Terpentinöls unterscheiden, die sich je nach ihrer Abstammung und Darstellung im specifischen Gewicht, Siedepunkt und optischen Verhalten unterscheiden. Um die Einwirkung der Wärme und beigemengter Säuren bei ihrer Darstellung möglichst zu vermeiden, mengt man das Terpentinöl mit kohlensaurem Kalium und kohlensaurem Calcium und destillirt im Vacuum aus dem Wasserbade (Berthelot, Ann. 88, 342).

Im Allgemeinen ist das Terpentinöl ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, riecht und schmeckt eigenthümlich, löst sich nicht in Wasser, weniger in wässrigem, in jedem Verhältniss in absolutem Weingeist, leicht in Aether, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. s. w. Der Siedepunkt ist für verschiedene Sorten Terpentinöl verschieden angegeben, doch liegen alle Angaben 160° so nahe, dass man diese Temperatur als mittleren Siedepunkt annehmen kann. Es

brennt mit leuchtender, russender Flamme; ein Gemenge mit Weingeist (4 Vol.) dagegen brennt mit nicht russender, stark leuchtender Flamme und dient als Beleuchtungsmaterial in besonders construirten Lampen. — Terpentinöl löst (namentlich in der Wärme) Phosphor und Schwefel, ferner Jodcyan, Chlorarsen, Chlorphosphor und Chlorschwefel unter Erwärmung, dann Benzoesäure, die fetten und flüchtigen Oele, Harze u. s. w.

Französisches Terpentinöl. Aus Bordeaux-Terpentin (von Pinus maritima) gewonnen. Das im Vacuum zwischen 80° bis 100° übergegangene Oel besitzt bei 16° das spec. Gew. 0,864 und lenkt die Polarisationsebene nach links ab: $[\alpha] = -32^{0},4$ (Berthelot, l. c.).

Englisches Terpentinöl. Aus dem Terpentin von Pinus australis gewonnen. Es besitzt das spec. Gew. 0,878 bis 0,886 und lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab: $[\alpha] = +18^{0},6$ (Berthelot, l. c.).

Die Polarisationsebene nach links lenken ferner ab: das Templinöl, aus den Zapfen von Pinus Mughus und Abies pectinata gewonnen; das venetianische Terpentinöl, aus dem Terpentin von Larix europaea. Angaben über das Rotationsvermögen der Terpentinöle anderer Abstammung fehlen. — Das Rotationsvermögen des Terpentinöls ist unabhängig von dem des Terpentins, aus welchem es dargestellt wurde: Französisches Terpentinöl dreht wie der Terpentin die Polarisationsebene nach links; englisches Terpentinöl dreht die Polarisationsebene nach rechts, der Terpentin (aus Pinus taeda) nach links; venetianisches Terpentinöl dreht die Polarisationsebene nach links, der Terpentin nach rechts.

Beim Kochen unter gewöhnlichem Druck ändern sich die Eigenschaften des Terpentinöls nicht, in zugeschmolzenen Röhren auf 250° bis 300° erhitzt nimmt das spec. Gew. zu und das Rotationsvermögen wird ein anderes: Es zeigte z. B. englisches Terpentinöl von 0,8665 spec. Gew. bei 15° und dem Rotationsvermögen $[\alpha] = +18^{0},6$, nach vierstündigem Erhitzen auf 250° das spec. Gew. 0,8657 und das Rotationsvermögen $[\alpha] = +15^{0},3$, nach sechszigstündigem Erhitzen auf 250° bis 260° war $[\alpha] = -8^{0},55$, nach zweistündigem Erhitzen auf 300° war $[\alpha] = -9^{0},9$ und nach fünfstündigem Erhitzen auf 360° (unter Gasentwickelung) war das spec. Gew. 0,9075 bei 11° und das Rotationsvermögen $[\alpha] = -5^{0},6$.

Das Terpentinöl absorbirt nach dem Ueberhitzen mehr Sauerstoff und scheint ein Gemenge polymerer Substanzen mit einer anderen zu sein, dem Isoterebenthen, welche im Siedepunkt und den chemischen Eigenschaften von dem ursprünglichen Terpentinöl nicht sehr verschieden ist; die mit dem Isoterebenthen gemengten Oele besitzen keinen constanten Siedepunkt und es bleibt ein erst über 360° flüchtiger Rückstand — Metaterebenthen — in um so grösserer Menge, je länger und stärker das Terpentinöl über seinen Siedepunkt erhitzt wurde (Berthelot, l. c., vergl. unten).

Modificirend auf das Terpentinöl wirken im Allgemeinen die stärkeren Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur, schwächere Säuren und Chlorzink bei 100° und die Chloralkalien und ähnliche Salze bei 240° bis 250° (Berthelot, Ann. 83, 104). — Französisches Terpentinöl, dessen Rotationsvermögen $[\alpha] = -35^{0},4$ war, zeigte nach dem Erhitzen auf 100°:

130 Stunden	mit	wasserfreier Borsäure	das	Rotationsvermögen	$[\alpha] = -23^0$,
73 „	„	Oxalsäurekrystallen	„	„	$[\alpha] = -15^0,2$,
73 „	„	Weinsäurekrystallen	„	„	$[\alpha] = -28^0,6$,
73 „	„	wässriger Essigsäure	„	„	$[\alpha] = -31^0,3$,
130 „	„	Chlorzink	„	„	$[\alpha] = -15^0,5$.

Chlorzink entwickelt bei 100⁰ aus dem Terpentinöl Wasserstoff und bildet einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$. Beim Erhitzen auf 240⁰ bis 250⁰ verminderte sich das Rotationsvermögen des Terpentins von $[\alpha] = -35^0,4$:

nach 7 bis 8	Stunden	mit	Chlorcalcium	auf	$[\alpha] = -22^0,1$,
„ 7 „ 8	„	„	Fluorcalcium	„	$[\alpha] = -5^0,9$,
„ 7 „ 8	„	„	Chlorbarium	„	$[\alpha] = -32^0,85$,
„ 7 „ 8	„	„	Chlorstrontium	„	$[\alpha] = -28^0,4$.

An der Luft absorbirt das Terpentinöl Sauerstoffgas, wird gelblich, zäh, verharzt zuletzt vollständig und bildet zugleich Ameisensäure und Essigsäure. — Nach Berthelot (Centralbl. 1861, 16) enthält das Terpentinöl den Sauerstoff in drei verschiedenen Zuständen: 1) einfach gelöster Sauerstoff, der sich durch ein anderes Gas austreiben lässt; 2) schwach chemisch gebundener Sauerstoff, der sich auf oxydirbare Stoffe — Indigo, pyrogallussaures Kalium — übertragen lässt; 3) in bestimmter chemischer Verbindung befindlicher Sauerstoff, der auf Indigo nicht oxydirend wirkt.

Das Terpentinöl beladet sich in Berührung mit der Luft mit Ozon und zwar am reichlichsten bei niedriger Temperatur an einem erleuchteten, aber nicht von den directen Sonnenstrahlen getroffenen Orte; im Dunkeln wird es nur sehr langsam ozonisirt. Das ozonisirte Terpentinöl entfärbt Indigo, verwandelt schweflige Säure unter Wärmeentwickelung in Schwefelsäure, färbt Jodkaliumlösung sogleich braun u. s. w. Beigemischte Blutkörperchen und Eisenoxydullösung erhöhen die Wirksamkeit, das Oxydul wird dabei in Oxyd verwandelt. Dem Bleisuperoxyd entzieht es einen Theil des Sauerstoffs (Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 52, 135 und 185; 53, 65; 54, 74; 66, 272; 75, 80 und 98).

Das Verhalten des Terpentinöls gegen Salpetersäure wurde vorzüglich untersucht von Bromeis (Ann. 37, 297), Rabourdin (Ann. 52, 391), Caillot (Ann. 64, 376) und Schneider (Ann. 75, 101). Concentrirte Salpetersäure wirkt so heftig, dass Entzündung erfolgen kann. Dampft man die Masse zur Trockne und destillirt nach dem Mengen mit Sand, so ist im Destillat Nitrobenzol (Schiff, Ann. 114, 201); fällt man die salpetersaure Lösung mit Wasser und destillirt das abgeschiedene Harz mit Kali, so geht unter anderen Producten Toluidin über (Chautard, Ann. 88, 340); bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure gehen Kohlensäure, Blausäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure über und im Rückstande sind Terebenzinsäure (S. 811), Terephtalsäure (S. 936), Terebinsäure, Oxalsäure, Terechrysinsäure und saure Harze.

Die Terechrysinsäure, $C_6H_8O_5$ (?), bleibt beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung als orangerothe, weiche Masse, die auch in Weingeist und Aether löslich ist, sich beim Erhitzen zersetzt, gelbe, meist in Wasser lösliche Salze bildet und ein in feinen Krystallen anschiessendes Bleisalz, $C_6H_6Pb_2O_5$, liefert (Caillot, l. c.).

Mit salpetriger Säure gesättigtes Terpentinöl liefert bei der Destillation ein schwarzes Harz und ein rothes, nach Terpentin riechendes

Oel (Deville). Die mit einem halben Volum Weingeist vermischte Salpetersäure verwandelt das Terpentinöl bei gewöhnlicher Temperatur nach längerem Stehen theilweise in Terpentincampher (Terpin).

Das Terpentinöl absorbirt beim Erwärmen mit Bleiglätte reichlich Sauerstoff und giebt einen gelben, aus ameisensaurem und terebentinsaurem Blei bestehenden Niederschlag. — Zur Darstellung der Terebentinsäure, $\text{Ɵ}_9H_{14}\text{Ɵ}_5$ (?), kocht und wäscht man den Niederschlag mit Weingeist aus, zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoff und entzieht ihm dann mit Weingeist die Terebentinsäure, welche beim langsamen Verdunsten der Lösung in zarten, weissen Krystallen anschiesst, bei raschem Verdunsten eine zähe, braune Masse bildet. Sie löst sich in Weingeist, nicht in Wasser, und die weingeistige Lösung fällt die meisten Metallsalze (Weppen, Ann. 41, 294).

Terpentinöl erhitzt sich beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure und beim Erwärmen treten schweflige Säure, Tereben und Colophen auf; diese beiden bilden sich auch bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid (Deville, Ann. 37, 176; 71, 348).

Wird Terpentinöldampf zugleich mit feuchter Kohlensäure durch ein fast zum Rothglühen erhitztes Rohr geleitet, so entstehen Kohlenoxyd, Wasser und eine dem Cymol ($\text{Ɵ}_{10}H_{14}$) isomere Flüssigkeit (Deville).

Terpentinöl absorbirt schweflige Säure unter starker Erwärmung und bleibt dünnflüssig. Mit den trocknen Wasserstoffsäuren verbindet sich ein Theil des Terpentinöls zu den sogenannten künstlichen Campheren, die fest und $\text{Ɵ}_{10}H_{16}, HCl$ u. s. w. zusammengesetzt sind, während der flüssig bleibende Rest gleiche Zusammensetzung besitzt, aber eine Verbindung des Terebens — durch Einwirkung der Säure auf Terpentinöl entstanden — mit der Wasserstoffsäure ist. — Rauchende wässrige Salzsäure erzeugt die Verbindung $\text{Ɵ}_{10}H_{16}, 2HCl$ (Deville).

Wasserfreie Flusssäure färbt das Terpentinöl schwach gelblich und ertheilt ihm einen stechenden Geruch, der beim Stehen an der Luft verschwindet; das Rotationsvermögen bleibt unverändert und das Product enthält nur wenig Fluor. Fluorsilicium wirkt nicht merklich ein (Deville). Fluorbrom wird in der Kälte von Terpentinöl verschluckt und letzteres in eine isomere, zähe, fast constant bei 300° siedende Flüssigkeit verwandelt (Berthelot).

Das Terpentinöl liefert bei der Destillation mit (8 Th.) Chlorkalk und (24 Th.) Wasser Chloroform; bei der Destillation mit dünnem Kalkbrei, in welchen vorher Brom, so lange noch Entfärbung stattfand, eingetropft wurde, geht Bromoform über (Chautard).

Chlorgas wird unter Entwickelung von Wärme und Salzsäure von Terpentinöl absorbirt und bei langsamem Einleiten entsteht eine zähe, farblose, campherartig riechende Flüssigkeit, die ein Gemenge von Chlortereben und gechlortem Terpentinöl ist. — Brom erzeugt gebromtes Terpentinöl. Jod wird Anfangs mit brauner Farbe von Terpentinöl gelöst, aber bald tritt heftiges Verpuffen ein; bei der Destillation von Terpentinöl mit Jod treten Jodwasserstoff und ein zähes, schwarzes, von Kali entfärbt werdendes Oel auf (Deville). — Mit chlorsaurem Kalium und etwas Vitriolöl entzündet sich das Terpentinöl (A. Vogel,

Ann. 74, 114). — Mit Chromoxychlorid tritt Entzündung, mit Zinnchlorid Verdickung und zuweilen auch Entzündung ein.

Kalium lässt das Terpentinöl unverändert; Kalihydrat, Kalilauge und Aetzkalk verändern zuweilen den Geruch etwas und färben es dunkler. Es absorbirt 7 ½ Maass Ammoniakgas und bildet beim Schütteln mit wässrigem Ammoniak eine milchige Flüssigkeit.

Wird das Terpentinöl mit (gut entwässertem) gepulvertem Kalihydrat geschüttelt und dann Schwefelkohlenstoff hinzugefügt, so bildet sich nach einiger Zeit eine dem xanthogensauren Kalium gleichende weisse Krystallmasse; deren wässrige Lösung mit Metallsalzen auch ähnliche Reactionen wie die Xanthogensäure hervorbringt (Scharling, Ann. 74, 235).

§. 526. Aus dem Terpentinöl entstehen — wie schon theilweise im Vorhergehenden erwähnt ist — auf verschiedenen Wegen isomere oder polymere Verbindungen.

Isoterebenthen (Berthelot, Ann. 88, 247). — Englisches Terpentinöl wurde zwei Stunden auf 300° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt und dann alles zwischen 176° bis 178° Siedende gesammelt. — Nach Citronenschalen riechende, farblose, dünne Flüssigkeit von 0,8432 spec. Gew. bei 22° und dem Rotationsvermögen $[\alpha] = -10°$. — Mit Salpetersäure und Weingeist in Berührung bildet das Isoterebenthen Terpentincampher; es absorbirt bei 24° 34 Proc. Salzsäuregas, damit die Verbindungen $\text{C}_{10}H_{16}, HCl$ und $\text{C}_{10}H_{16}, 2HCl$ bildend, welche letztere auch bei längerer Berührung mit rauchender Salzsäure entsteht.

Metaterebenthen (Berthelot, l. c.). — Das Product, welches beim Abdestilliren des Isoterebenthens über 250° in der Retorte bleibt, wird mehrere Stunden auf 360° erhitzt und alles unter 360° Flüchtige abdestillirt; der Rückstand ist Metaterebenthen. — Gelbes, zähes Oel, das stark und unangenehm riecht, bei 20° das spec. Gew. 0,913 besitzt, die Polarisationsebene nach links lenkt: $[\alpha] = -3°,3$ und über 360° fast ohne Zersetzung verdampft. Es absorbirt in derselben Zeit nur halb so viel Sauerstoff, als das Isoterebenthen und bei 24° nur 17,7 Proc. Salzsäuregas.

Tereben (Deville, Ann. 37, 178). — Es bildet sich zugleich mit Colophen bei der Destillation des Terpentinöls mit Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid, und Verbindungen desselben mit Chlor, Brom, Jod oder ihren Wasserstoffverbindungen entstehen bei Einwirkung dieser Substanzen auf Terpentinöl.

Kalt gehaltenes Terpentinöl wird tropfenweise mit $^1/_{20}$ concentrirter Schwefelsäure vermischt, nach 24 Stunden vom Bodensatz abgegossen und bei einer 210° nicht übersteigenden Temperatur destillirt; das Destillat wird noch so oft mit Schwefelsäure destillirt, bis es die Polarisationsebene nicht mehr ablenkt, dann mit Soda und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und mit eingesenktem Thermometer rectificirt. — Farbloses, nach Thymian riechendes Oel, von 0,864 spec. Gew. bei 8°, bei 156° siedend und optisch unwirksam. — Bei zweistündigem Erhitzen auf 300° bleibt es unverändert, von Chlor und Brom wird es in Substitutionsproducte verwan-

delt, Jod löst es mit dunkelgrüner Farbe und bei der Destillation gehen Jodwasserstoff, Jod und eine klebrige Flüssigkeit über, die durch Kali entfärbt wird, sich aber rasch verändert; mit den Wasserstoffsäuren geht es Verbindungen — $2 C_{10}H_{12}, HCl$ u. s. w. — ein. — Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Säure, deren lösliches Bariumsalz $C_{10}H_{15}BaSO_3$ zusammengesetzt zu sein scheint.

Colophen, $C_{20}H_{32}$ (Deville, l. c.). — Das bei der Darstellung des Terebens mit Schwefelsäure über 210° übergehende Oel wird für sich aufgesammelt und mehrere Male, zuletzt über Antimonkalium rectificirt. — Das Colophen entsteht auch bei der Destillation des Colophoniums über raschem Feuer. — Es ist ein in durchfallendem Lichte farbloses, in auffallendem Lichte indigblau schimmerndes Oel, das gewürzhaft (wie Camphilen) riecht, bei 9° das spec. Gew. 0,940 besitzt, bei 310° bis 315° siedet und die Polarisationsebene nicht ablenkt. Die Dampfdichte ist gefunden 11,13 (berechnet 9,52). Das Colophen absorbirt Chlorwasserstoff und wird indigblau, Kreide entfernt alle Säure wieder; Chlor verwandelt es ohne Gasentwickelung in ein Harz, das sich aus absolutem Alkohol in kleinen, gelben Nadeln absetzt ($C_{20}H_{28}Cl_4$).

Nach Claus soll Colophen bei der Destillation von Jod mit Campher (siehe diesen) entstehen.

Camphen (Berthelot, Ann. 110, 367). — Künstlicher Campher ($C_{10}H_{16}, HCl$) wird mit dem acht- bis zehnfachen Gewicht getrockneter Seife, oder mit dem doppelten Gewicht benzoesauren Natriums in zugeschmolzenen Röhren 30 bis 40 Stunden auf 240° bis 250° erhitzt, der Inhalt dann destillirt, bis sich weisse Dämpfe zeigen, das Destillat nochmals rectificirt und das zwischen 160° bis 180° Uebergehende gesammelt, welches man nach dem Erstarren zwischen Fliesspapier abpresst. — Das Camphen ist eine krystallinische, campherartige Masse, die bei 46° schmilzt und bei 160° siedet, mit Platinmohr in Berührung in eine dem Campher $C_{10}H_{16}O$ sehr ähnliche oder identische Substanz übergeht und sich mit Salzsäure vollständig zu einer krystallinischen Verbindung vereinigt.

Camphilen (Dadyl) (Oppermann, Pogg. Ann. 22, 199. Blanchett und Sell, Ann. 6, 276. Dumas, Ann. 9, 56. Soubeiran und Capitaine, Ann. 34, 311. Deville, Ann. 37, 195). — Künstlicher Campher wird mit 2 bis 3 Th. Aetzkalk gemengt, aus dem Oelbade destillirt und mit dem Destillat dieselbe Operation so oft (vielleicht zehnmal) wiederholt, bis Kalium kein Chlor in demselben mehr nachweist; zuletzt wird über Antimonkalium rectificirt. — Oder man leitet den künstlichen Campher wiederholt in Dampfform durch ein mit Stücken Aetzkalk gefülltes und auf 190° bis 195° erhitztes Rohr. — Das Camphilen ist ein wasserhelles, gewürzhaft schmeckendes und riechendes Oel, von 0,87 spec. Gew. bei 15°, das bei 156° siedet und die Polarisationsebene nicht ablenkt.

Von Chlor wird es in eine Verbindung, $C_{10}H_{15}Cl, HCl$, verwandelt, welche mit weingeistigem Kali $C_{10}H_{15}Cl$ liefert; diese giebt mit Chlor $C_{10}H_{14}Cl_2, HCl$, welche von weingeistigem Kali wieder auf gleiche Weise zersetzt wird (Laurent). Mit Brom wird das Camphilen fest, gegen Jod verhält es sich wie Terpentinöl; mit Salzsäuregas bildet es eine feste, optisch unwirksame Verbindung und ebenso ver-

hält es sich gegen rauchende Salzsäure, in beiden Fällen treten geringe Mengen einer flüssigen Verbindung auf; mit Jodwasserstoff entsteht nur eine flüssige Verbindung. Von rauchender Salpetersäure soll es nicht verändert werden (?), mit Weingeist und Salpetersäure entsteht ein krystallinisches Product.

Terebilen (Blanchet und Sell, Ann. 6, 259. Soubeiran und Capitaine. Deville, l. c.). — Salzsaures Tereben wird mit Aetzkalk und über Kalium destillirt, oder jodwasserstoffsaures Tereben mit Kalihydrat erhitzt und über Antimonkalium rectificirt. — Es ist ein farbloses, dünnflüssiges, wie Tereben riechendes Oel, von 0,843 spec. Gew. bei 21°, das bei 134° siedet und die Polarisationsebene nicht ablenkt. Mit Salzsäure bildet es eine flüssige Verbindung.

§. 527. Terpentinoxydhydrat, $C_{10}H_{16}O, H_2O$ (Sobrero, Ann. 80, 106). — In einen $^4/_5$ mit Sauerstoff gefüllten und mit Wasser abgesperrten Ballon lässt man eine einen halben Centimeter dicke Schicht Terpentinöl steigen, stellt sie in das Sonnenlicht und ersetzt den Sauerstoff in dem Masse, als er verschwindet. Die an den Wänden sich bildenden Krystalle werden in wenig Weingeist gelöst und durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Wasser gereinigt. — Die Verbindung ist geruchlos, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, sternförmig vereinigten Nadeln, löst sich auch in Weingeist und Aether und liefert beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser ein nach Campher und Terpentinöl riechendes Product.

§. 528. Terpin (Terpentincampher, Terpentinölhydrat), $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$. — Diese schon lange im Terpentinöl beobachtete Verbindung wurde zuerst von Dumas und Peligot (Ann. 14, 75) ihrer Zusammensetzung nach erkannt; Wiggers gab (Ann. 33, 358; 57, 247) eine sichere Methode zu ihrer Darstellung und eine genauere Beschreibung ihrer Eigenschaften und untersucht wurde sie vorzugsweise noch von List (Ann. 67, 362), Deville (Ann. 71, 348) und Berthelot (Ann. 83, 106).

Das Terpin bildet sich zuweilen in längere Zeit aufbewahrten Mischungen von Terpentinöl und Wasser, immer wenn man eine Mischung von Weingeist, Salpetersäure und Terpentinöl stehen lässt; auch aus Citronenöl, Bergamottöl, Copaivaöl, Terpinol und Isoterebenthen scheiden sich bei gleicher Behandlung die Krystalle ab und es kann der Weingeist durch Holzgeist, Aether, Aceton, Benzol u. s. w. ersetzt und statt Salpetersäure Schwefelsäure oder Salzsäure angewandt werden, doch wirken diese Säuren langsamer, als die Salpetersäure.

Man mischt 8 Th. Terpentinöl, 2 Th. Salpetersäure von 1,25 bis 1,30 spec. Gew. und 1 Th. Weingeist von 80 Proc., schüttelt während mehrerer Tage häufig, lässt dann aber mehrere Wochen bei gewöhnlicher Temperatur ruhig stehen. Die am Boden sich ansammelnden braunen Krystallkrusten werden zwischen Papier gepresst, gepulvert und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus warmem Weingeist gereinigt. — 4 Vol. Terpentinöl, 3 Vol. Weingeist von 85 Proc. und 1 Vol. Salpetersäure lässt man in einem flachen Gefässe stehen, worauf die Bildung der Krystalle schon nach mehreren Wochen vollendet ist. — Das Terpin besteht aus wasserhellen, glänzenden, rhombischen Säulen, ist ohne Geruch, Geschmack und Wirkung auf das polarisirte Licht, besitzt das

spec. Gew. 1,0994, löst sich leicht in den erwärmten flüchtigen und fetten Oelen, in 200 Th. kaltem und 22 Th. kochendem Wasser, in 8 bis 10 Th. Aether, in 7 Th. Weingeist (85 Proc.) bei 10⁰ und in 5 bis 6 Th. kochendem Weingeist, leicht in Essigsäure, heissem wässrigem Ammoniak und verdünnten wässrigen Alkalien. Es verliert das Krystallwasser im Vacuum über Schwefelsäure oder Chlorcalcium, schmilzt unter 100⁰, verliert das Krystallwasser und erstarrt beim Erkalten zu einer milchweissen, undeutlich krystallinischen Masse des wasserfreien Terpins ($C_{10}H_{20}O_2$). — Das wasserfreie Terpin schmilzt bei 103⁰, sublimirt bei 150⁰ bis 155⁰ (im Luftstrome) in seideglänzenden Nadeln, bleibt bei raschem Abkühlen häufig mehrere Tage zähe und amorph und krystallisirt dann erst wieder beim Berühren mit einem spitzen Körper, Erwärmen auf 36⁰ oder Anhauchen. Das Terpin liefert bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid Tereben und Colophen, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, wobei Wasser abgeschieden und Terpinol ($C_{20}H_{32}, H_2O$) gebildet wird; das Terpinol bildet sich ebenfalls beim Kochen mit wässrigen Lösungen von Schwefelsäure, schwefliger Säure, saurem schwefligsaurem Kalium, Oxalsäure, Weinsäure, Jodwasserstoff, beim Erhitzen mit Chlorzink auf 100⁰, mit Chlorcalcium, Fluorcalcium, Chlorstrontium und Chlorammonium (aber nicht mit Chlorbarium und Chlornatrium) auf 160⁰ bis 180⁰; beim Erhitzen mit Jodammonium auf 250⁰ bildet sich eine wässrige Jodammoniumlösung und ein braunes nach Terpinol riechendes Oel. — Mit Salzsäuregas oder wässriger Salzsäure entsteht das zweifach salzsaure Terpentinöl, $C_{10}H_{16}, 2HCl$. Salpetersäure löst das Terpin in der Kälte ohne Zersetzung, beim Erwärmen färbt sich die Lösung dunkler und entwickelt rothe Dämpfe.

Werden die Dämpfe des Terpins über auf 400⁰ erhitzten Natronkalk geleitet, so bilden sich Terebentilsäure, Sumpfgas und Wasserstoff:

$$C_{10}H_{20}O_2 = \underset{\text{Terebentil-säure.}}{C_8H_{10}O_2} + 2CH_4 + 2H.$$

(Personne).

Aus der zur Darstellung des Terpins angewandten Mischung von Salpetersäure, Weingeist und Terpentinöl setzen sich zuweilen keine Krystalle ab, sondern Wasser fällt ein unzersetzt siedendes Oel, $C_{10}H_{18}O$; dasselbe ist immer in der vom Terpin getrennten Mutterlauge enthalten. Es lenkt die Polarisationsebene nach links, $[\alpha] = -42^0,4$, scheint unter noch unbekannten Umständen mit Wasser Terpin bilden zu können und verwandelt sich mit Salzsäuregas in $C_{10}H_{16}, 2HCl$ (Deville. Berthelot).

Terpinol, $C_{20}H_{32}, H_2O$ (Wiggers. List. Berthelot, l. c., vergl. Terpin). — Die heisse wässrige Terpinlösung wird mit sehr wenig Salzsäure oder Schwefelsäure vermischt, destillirt, das Destillat mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. — Zweifach salzsaures Terpentinöl zerfällt beim Kochen mit Wasser, Weingeist oder weingeistigem Kali in Salzsäure und Terpinol. — Farbloses, stark lichtbrechendes Oel, das angenehm nach Hyacinthen riecht,

das spec. Gew. 0,852 besitzt und bei 168° siedet. — Mit Salzsäuregas und wässriger Salzsäure bildet es $C_{10}H_{16}, 2HCl$.

Verbindungen des Terpentinöls mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure.

§. 529. Einfach salzsaures Terpentinöl. Künstlicher Campher, $C_{10}H_{16}, HCl$. — Es wurde 1803 von Kindt entdeckt und vorzüglich von Trommsdorff (Trommsd. Journ. f. Pharm. 11, 2, 135), Blanchett und Sell (Ann. 6, 271), Dumas (Ann. 9, 56), Berthelot (Ann. de Chim. et de Phys. III, 40, 5 und 31) und Anderen untersucht. — Man leitet durch kalt gehaltenes, rectificirtes Terpentinöl getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung, sammelt die nach einigen Stunden abgeschiedene Krystallmasse und reinigt sie durch Abpressen zwischen Papier, Fällen mit Wasser aus der weingeistigen Lösung und Trocknen im Oelbade bis zum Schmelzen. — Wie die verschiedenen Sorten des Terpentinöls in ihrem optischen Verhalten Abweichungen zeigen, so findet man dieses auch bei den daraus dargestellten künstlichen Camphern (Berthelot). Der künstliche Campher besteht aus weissen Flocken, sublimirt in büschelförmig vereinigten Nadeln oder glänzenden Blättern, riecht wie gemeiner Campher zugleich etwas nach Terpentin, schmilzt bei 115°, siedet unter Zersetzung bei 165°, lenkt die Polarisationsebene (nach seiner Abstammung) nach rechts oder links, löst sich in 3 Th. kaltem Weingeist und leicht in flüchtigen und fetten Oelen. Mit Wasser oder absolutem Weingeist auf 170° erhitzt findet nur unvollständige Zersetzung Statt, mit verdünntem Weingeist (10 Proc.) mehrere Male auf 150° bis 160° erhitzt tritt vollständige Zersetzung ein, es bildet sich Salzsäure und Wasser fällt ein campherartig riechendes Oel; Kaliumalkoholat zerlegt ihn bei 150° bis 160° nur unvollständig unter Abscheidung von Chlorkalium; mit weingeistiger Lösung von sulfocyansaurem Kalium mehrere Male auf dieselbe Temperatur erhitzt entsteht ein unangenehm nach Knoblauch riechendes Oel, welches durch Wasser abgeschieden wird (Butlerow, Centralbl. 1856, 406). Eine Lösung von salpetersaurem Silber zerlegt den künstlichen Campher nicht; Chlorzink zersetzt ihn bei 100° unter Salzsäureentwickelung; bei wiederholter Destillation mit Kalk bilden sich Chlorcalcium, Wasser und Camphilen; mit trockner Seife oder benzoesaurem Natrium auf 240° bis 250° erhitzt entsteht Camphen. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Wärme unter Entwickelung von schwefliger Säure; gewöhnliche Salpetersäure lässt ihn unverändert, concentrirte bildet eine rothbraune Lösung und entwickelt rothe Dämpfe. Bei langsamer Einwirkung des Chlors entsteht eine gelbe Flüssigkeit, die sich leicht mit Explosion in Salzsäure und gechlortes Terpentinöl zersetzt.

Zweifach salzsaures Terpentinöl, $C_{10}H_{16}, 2HCl$. — Man lässt Terpentinöl mit rauchender Salzsäure einen Monat in Berührung, oder sättigt die Lösung des Terpentinöls in Weingeist oder Aether mit Salzsäuregas und lässt nach dem Vermischen mit Wasser an der Luft stehen (Berthelot, Ann. 84, 350); oder lässt Salzsäuregas oder rauchende Salzsäure auf Terpin oder Terpinol einwirken (Deville, Ann. 71, 351. List, Ann. 67, 369).

Rhombische Tafeln, die bei 50° (List, 44° Deville) schmelzen, beim Erhitzen Salzsäure entwickeln, sich leicht in kaltem Weingeist lösen, beim Kochen mit Wasser, Weingeist oder weingeistigem Kali Terpinol liefern und mit Kalium ein nach Citronen riechendes Oel geben.

Die gleich zusammengesetzte Verbindung aus Citronenöl soll nach Deville (l. c.) mit dieser identisch sein, nach List krystallisirt aber die Citronenölverbindung in kleinen länglichen Tafeln, löst sich weniger in kaltem Weingeist und besitzt einen niedrigeren Schmelzpunkt (44°).

Die dem einfach salzsauren Terpentinöl (künstlichen Campher) entsprechenden Verbindungen des Bromwasserstoffs und Jodwasserstoffs entstehen bei Einwirkung dieser Gase zugleich mit den (flüssig bleibenden) Terebenverbindungen. — Die Verbindung $C_{10}H_{16}, HBr$ gleicht der Chlorwasserstoffverbindung vollkommen im Ansehen, der Krystallform und Geruch, färbt sich aber in weingeistiger Lösung an der Luft roth durch Abscheidung von Brom. — Die Verbindung $C_{10}H_{16}, HJ$ konnte, weil sie selbst unter 0° noch flüssig ist, von der Terebenverbindung nicht getrennt werden; sie ist farblos, scheidet aber an der Luft schnell Jod aus (Deville, Ann. 37, 187).

Das zweifach bromwasserstoffsaure Terpentinöl, $C_{10}H_{16}, 2HBr$, stellte Berthelot (Ann. 118, 376) aus Terpin und Bromwasserstoff dar; die Verbindung ist krystallisirbar und gleicht der Chlorwasserstoffverbindung.

Verbindungen des Terebens mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure.

§. 530. Halb salzsaures Tereben, $2C_{10}H_{16}, HCl$ (Deville, Ann. 37, 180). — Es bildet sich beim Einleiten des Salzsäuregases in Tereben und ist ein leichtflüssiges Oel von 0,902 spec. Gew. bei 20°, das dem Tereben ähnlich riecht und optisch unwirksam ist.

Salzsaures Tereben, $C_{10}H_{16}, HCl$ (Blanchet und Sell, Ann. 6, 275. Soubeiran und Capitaine, Ann. 34, 313. Deville, Ann. 37, 180). — Es ist der beim Einleiten von Salzsäuregas in Terpentinöl flüssig bleibende Theil desselben. — Es wird die Flüssigkeit kurze Zeit im Wasserbade erwärmt, von dem beim Erkalten sich abscheidenden künstlichen Campher getrennt, mit Kreide neutralisirt und durch Abkühlen auf — 10° noch mehr künstlicher Campher abgeschieden; die abgegossene Flüssigkeit wird in 2 Vol. Weingeist gelöst, durch Kochen mit Thierkohle entfärbt, mit Wasser wieder gefällt und mit Chlorcalcium entwässert. — Farbloses Oel, von 1,017 spec. Gew., welches die Polarisationsebene nach links ablenkt: $[\alpha] = -19{,}920$ für den gelben Strahl (enthielt aber noch künstlichen Campher gelöst). Von Weingeist soll es in ein saures und öliges Product zerlegt und bei der Destillation nicht zersetzt werden (Blanchet und Sell). Mit Chlorgas behandelt stösst es Dämpfe von Salzsäure aus und wird dickflüssig, mit Kalk destillirt zerlegt es sich in Salzsäure und Terebilen und von Ammoniakgas wird es nicht verändert.

Halb bromwasserstoffsaures Tereben, $2 C_{10}H_{16}, HBr$ (Deville). — Es ist ein farbloses Oel, von 1,021 spec. Gew. bei 24°, ohne Rotationsvermögen.

Bromwasserstoffsaures Tereben, $C_{10}H_{16}, HBr$ (Deville). — So viel als möglich vom bromwasserstoffsauren Terpentinöl getrennt, ist es ein bei — 5° erstarrendes Oel von 1,279 spec. Gew. bei 21°.

Halb jodwasserstoffsaures Tereben, $2 C_{10}H_{16}, HJ$ (Deville). — Die beim Sättigen des Terebens mit Jodwasserstoff entstehende rothe Flüssigkeit wird mit Kreide vom freien Jodwasserstoff, mit verdünnter Kalilauge oder Quecksilber vom Jod und mit Chlorcalcium vom Wasser befreit. — Sie ist dann wasserhell, riecht campherartig, besitzt bei 21° das spec. Gew. 1,084 und färbt sich an der Luft rasch roth.

Jodwasserstoffsaures Tereben, $C_{10}H_{16}, HJ$ (Deville). — Es hat noch nicht von dem gleichzeitig entstehenden, flüssigen, jodwasserstoffsauren Terpentinöl getrennt werden können.

Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Terpentinöls und Terebens (Deville, Ann. 37, 176).

§. 531. Beim Einleiten von Chlor in Terpentinöl erhält man unter Freiwerden von Wärme und Salzsäure eine farblose, klebrige, campherartig riechende Flüssigkeit von 1,360 spec. Gew. bei 15°, welche ein Gemenge von Quadrichlorterpentinöl und Quadrichlortereben ist und die Polarisationsebene nach rechts dreht, wenn es auch aus links ablenkendem Terpentinöl dargestellt wurde.

Quadrichlorterpentinöl, $C_{10}H_{12}Cl_4$. — Bei langsamem Ueberleiten von Chlor über künstlichen Campher entsteht eine gelbe Flüssigkeit ($C_{10}H_{12}Cl_4, HCl$), die sich von selbst mit Heftigkeit in Salzsäure und Quadrichlorterpentinöl zersetzt. — Dieses ist eine krystallinische Masse von 1,5 spec. Gew. bei 8° und ohne Rotationsvermögen; es schmilzt bei 110° bis 115° ohne sich zu verflüchtigen und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Quadrichlortereben, $C_{10}H_{12}Cl_4$. — Chlor wird sehr langsam in kalt gehaltenes Tereben geleitet. — Farbloses, zähes, campherartig riechendes Oel, von 1,36 spec. Gew. bei 15° und ohne Rotationsvermögen. Es schwärzt sich beim Erhitzen, entwickelt viel Salzsäure und liefert ein aus Wasser, Salzsäure, Bichlortereben, Quadrichlortereben und salzsaurem Tereben bestehendes Destillat, während Kohle im Rückstande bleibt. Bei der Destillation mit so viel Kalilauge, als zur Sättigung der auftretenden Salzsäure erforderlich ist, besteht das Destillat nach dem Entwässern mit Chlorcalcium aus

Bichlortereben, $C_{10}H_{14}Cl_2$, ein farbloses Oel, von 1,137 spec. Gew. bei 20°, das bei der Destillation viel salzsaures Tereben liefert und Kohle hinterlässt.

Brom und Terpentinöl vereinigen sich unter Entwickelung von vielem Bromwasserstoff zu einer dunkelrothen, klebrigen, rauchenden

Flüssigkeit, welche nach Behandlung mit Kreide und Chlorcalcium das polarisirte Licht nach rechts ablenkt und bei 20° das spec. Gew. 1,975 besitzt. Die Zusammensetzung ist $Є_{10}H_{12}Br_4$.

Quadribromtereben, $Є_{10}H_{12}Br_4$, entsteht aus Brom und Tereben, ist eine klebrige, rothe Flüssigkeit, besitzt bei 20° das spec. Gew. 1,978 und zersetzt sich beim Erhitzen.

§. 532. Terebinsäure, Terebilsäure, $Є_7H_{10}Θ_4$. — Sie bildet sich bei der Oxydation des Colophoniums und des Terpentinöls mit Salpetersäure und wurde von Bromeis 1841 (Ann. 37, 297) entdeckt, später von Rabourdin (Ann. 52, 391), Caillot (Ann. 64, 376) und vorzüglich von Ekman 1861 (Akademisk Afhandl. Stockholm, und briefl. Mittheil.) untersucht. — Die Terebinsäure zeigt so merkwürdige Eigenschaften, wie wir sie in ähnlicher Weise nur bei der gewöhnlichen Phosphorsäure und Metaphosphorsäure antreffen.

Sie zersetzt die kohlensauren Salze und bildet dann Salze von der Formel $Є_7H_9MΘ_4$, die sauer reagiren, aber die kohlensauren Salze nicht weiter zersetzen. Bringt man sie jedoch mit den freien Basen zusammen, so nehmen sie $MHΘ$ auf und verwandeln sich in neutral reagirende Salze der Formel $Є_7H_{10}M_2Θ_5$: diaterebinsaure Salze. Die letzteren mit Säuren zersetzt geben einen Niederschlag von Terebinsäure, $Є_7H_{10}Θ_4$. Es scheint demnach, dass die Terebinsäure sich zur Diaterebinsäure verhält, wie Metaphosphorsäure zur gewöhnlichen Phosphorsäure, dass die Diaterebinsäure aber nicht im freien Zustande existiren kann, sondern sogleich in Wasser und die Metasäure (d. i. Terebinsäure) zerfällt:

$$\left.\begin{matrix}Є_7\overset{\prime\prime\prime}{H}_9Θ_2\\ H_3\end{matrix}\right\}Θ_3 = \left.\begin{matrix}Є_7\overset{\prime\prime\prime}{H}_9Θ_2\\ H\end{matrix}\right\}Θ_2 + H_2Θ.$$

Diaterebinsäure. Terebinsäure.

Für diese Annahme sprechen auch die Eigenschaften der Aether und Amide. — Der Aether der Terebinsäure, $\left.\begin{matrix}Є_7\overset{\prime\prime\prime}{H}_9Θ_2\\ Є_2H_5\end{matrix}\right\}Θ_2$, reagirt sauer, ist unzersetzt destillirbar, zerlegt sich beim Behandeln mit überschüssigen Basen in Alkohol und diaterebinsaure Salze, giebt aber beim vorsichtigen Vermischen mit Basen zerfliessliche Salze, die wahrscheinlich (analysirt sind sie noch nicht) Salze der Aethyldiaterebinsäure, $\left.\begin{matrix}Є_7\overset{\prime\prime\prime}{H}_9Θ_2\\ (Є_2H_5)HM\end{matrix}\right\}Θ_3$, sind; beim Vermischen mit einer Säure entsteht in der Kälte noch kein Niederschlag, beim Erwärmen scheidet sich aber Terebinsäureäther ab. — Das Amid der Terebinsäure wird erhalten durch Erhitzen des terebinsauren Ammoniums, seine Zusammensetzung ist $\left.\begin{matrix}Є_7\overset{\prime\prime\prime}{H}_9Θ_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ Θ\end{matrix}$; es reagirt neutral, zerlegt nicht die kohlensauren Salze, zersetzt sich aber mit kaustischen Alkalien in diaterebaminsaure Salze:

$\left.\begin{matrix} H_2 \\ C_7\overset{'''}{H_9}\Theta_2 \\ H\,M \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \Theta_2 \end{matrix}$. Aus diesen Salzen fällt auf Zusatz einer Säure wieder Terebinamid (wie aus dem diaterebinsauren Salze wieder Terebinsäure).

Aus dem Verhalten der Terebinsäure in höherer Temperatur, welche Zerfallen in Kohlensäure und Brenzterebinsäure bewirkt:

$$C_7H_{10}\Theta_4 = \underset{\text{Brenzterebinsäure.}}{C_6H_{10}\Theta_2} + C\Theta_2;$$

und aus dem Verhalten der Brenzterebinsäure gegen schmelzendes Kalihydrat, welches sie unter Wasserstoffentwickelung in Essigsäure und Buttersäure zerlegt (vergl. §. 215), kann endlich auf folgende Gruppirung der Elemente geschlossen werden:

$$\underset{\text{Brenzterebinsäure.}}{\left.\begin{matrix} C_2\overset{'}{H_3}\Theta \\ \overset{IV}{C_4H_6} \\ H \end{matrix}\right\}\Theta,} \qquad \underset{\text{Terebinsäure.}}{\left.\begin{matrix} C_2\overset{'}{H_3}\Theta \\ \overset{''}{C}\Theta \\ \overset{IV}{C_4H_6} \\ H \end{matrix}\right\}\Theta_2,} \qquad \underset{\text{Diaterebinsäure.}}{\left.\begin{matrix} C_2\overset{'}{H_3}\Theta \\ \overset{''}{C}\Theta \\ \overset{IV}{C_4H_6} \\ H_3 \end{matrix}\right\}\Theta_3.}$$

Zu Salpetersäure von 1,25 spec. Gew., die sich in einer geräumigen, tubulirten, mit gut gekühlter Vorlage versehenen Retorte befindet, lässt man nach und nach Terpentinöl fliessen, indem man gleichzeitig erwärmt, dampft zuletzt in einem Kolben zum Syrup ein, verdünnt mit Wasser, filtrirt vom abgeschiedenen Harz, verdunstet wieder zum Syrup und lässt mehrere Tage stehen. Die herauskrystallisirte Terebinsäure wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser gereinigt. — Die Terebinsäure bildet beim raschen Ausscheiden mikroskopische Doppelpyramiden, beim langsamen Krystallisiren kurze, glänzende, prismatische Krystalle, schmilzt bei 168°, sublimirt aber schon von 100° an und zerlegt sich bei der Destillation in Brenzterebinsäure und Kohlensäure; 100 Th. Wasser lösen bei 14°,7 0,97 Th., in Siedhitze 119 Th.; 100 Th. absoluter Alkohol lösen bei 14°,2 5,47 Th., beim Kochen 67,1 Th.; 100 Th. Aether lösen bei 10°,2 0,7 Th., beim Kochen 1,45 Th. der Säure.

Von Salpetersäure wird sie nicht verändert, von concentrirter Schwefelsäure geschwärzt. — Die warme Lösung der Terebinsäure löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwickelung. Ihre Salze sind alle krystallisirbar, trocknen aber häufig beim freiwilligen Verdunsten ihrer Lösung zu einem Gummi ein, der erst beim Stehen an feuchter Luft krystallinisch wird; alle Salze reagiren sauer und verwandeln sich beim Behandeln mit überschüssigen Alkalien oder beim Kochen mit gewissen Metalloxyden in diaterebinsaure Salze.

Terebinsaure Salze, $C_7H_9M\Theta_4$.

Terebinsaures Kalium, $C_7H_9K\Theta_4 + H_2\Theta$, und terebinsaures Natrium, $C_7H_9Na\Theta_4 + H_2\Theta$, werden durch Lösen der berechneten Menge kohlensauren Alkalis in der Säure und Abdampfen zum Syrup in leicht löslichen Krystallen erhalten, welche bei 100° das Krystallwasser verlieren. — Terebinsaures Ammonium, $C_7H_9(NH_4)\Theta_4$, bildet leicht lösliche Prismen, die bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 100° schneller das Ammoniak verlieren.

— Terebinsaures Barium, $Є_7H_9BaΘ_4 + 2H_2Θ$, wird aus der syrupdicken Lösung durch Weingeist in Nadeln gefällt. — Die verdünntere Lösung des Bariumsalzes setzt auf Zusatz von Weingeist langsam ein in Warzen krystallisirendes Salz ab, während in der Lösung freie Terebinsäure ist; dasselbe Salz entsteht, wenn man gleiche Molecüle diaterebinsaures Barium und Terebinsäure zusammen krystallisiren lässt; aus seiner Auflösung in Wasser fällt Weingeist ein Gemenge von terebinsaurem und diaterebinsaurem Barium. Vielleicht ist dieses Salz eine den pyrophosphorsauren Salzen entsprechende Verbindung, $\left.\begin{array}{l}Є_7H_9Θ_2\\Є_7H_9Θ_2\\Ba_2H_2\end{array}\right\}Θ_5$, womit aber der gefundene Barytgehalt (40,6 und 41,5 $Ba_2Θ$) nicht stimmt. — Terebinsaures Blei, $2(Є_7H_9PbΘ_4) + H_2Θ$, bildet in 6 Th. kaltem Wasser lösliche, warzenförmig gruppirte Nadeln. — Terebinsaures Silber, $Є_7H_9AgΘ_4$, besteht aus feinen Nadeln, die sich in 100 Th. Wasser von 19°, in weniger heissem Wasser lösen.

Diaterebinsaure Salze, $Є_7H_{10}M_2Θ_5$. — Sie reagiren alle neutral (nicht basisch), werden durch Kohlensäure nicht zerlegt, geben beim Erhitzen (ausser Krystallwasser) kein Wasser ab, sind (mit Ausnahme des Kalium- und Ammoniumsalzes) krystallisirbar und schwerer löslich als das terebinsaure Salz desselben Metalls; das Bariumsalz und Magnesiumsalz halten 1 Mol. Krystallwasser so fest gebunden, das es ohne Zersetzung des Salzes nicht ausgetrieben werden kann, bei der Zerlegung dieser Salze mit salpetersaurem Silber entsteht aber wieder gewöhnliches diaterebinsaures Silber. Säuren fällen aus der Lösung der diaterebinsauren Salze wieder Terebinsäure.

Diaterebinsaures Kalium und Ammonium sind zerfliesslich und krystallisiren nicht. — Diaterebinsaures Barium, $Є_7H_{10}Ba_2Θ_5 + 3H_2Θ$, trocknet zu einer gummigen Masse ein, die bei 140° nur $2H_2Θ$ verliert; Alkohol scheint ebenfalls die Verbindung $Є_7H_{10}Ba_2Θ_5 + H_2Θ$ zu fällen; an der Luft wird wieder Wasser aufgenommen und die zerflossene Masse krystallisirt dann zu einer Verbindung $Є_7H_{10}Ba_2Θ_5 + 4H_2Θ$. — Diaterebinsaures Calcium, $Є_7H_{10}Ca_2Θ_5 + 3H_2Θ$, scheidet sich in sehr schwer löslichen mikroskopischen Tafeln beim freiwilligen Verdunsten der Lösung ab, beim Kochen derselben fällt es in wasserfreien kleinen Krystallen. — Diaterebinsaures Blei, $Є_7H_{10}Pb_2Θ_5 + 2H_2Θ$, bildet kleine Krystallwarzen, die unlöslich in kaltem Wasser sind, von kochendem theilweise unter Bildung des basischen Salzes zersetzt werden. Es existirt auch ein basisches Bleisalz, $Є_7H_{10}Pb_2Θ_5, 2PbHΘ + H_2Θ$, das beim Auflösen von 1 Mol. $Pb_2Θ$ in einem Molecül der Säure beim Eindampfen plötzlich herausfällt und welches kein Wasser ohne Zersetzung abgiebt. — Diaterebinsaures Silber, $Є_7H_{10}Ag_2Θ_5$. Aus kochendem Wasser, in welchem es sehr wenig löslich ist, scheidet es sich beim Erkalten in Nadeln ab; aus den kalten Lösungen der löslichen diaterebinsauren Salze wird es durch Silbersalze amorph gefällt.

Terebinsäure-Aethyläther, $\left.\begin{array}{l}Є_7\overset{'''}{H_9}Θ_2\\Є_2H_5\end{array}\right\}Θ_2$. — Das teribensaure Silber wird mit Jodäthyl oder die Säure mit absolutem Alkohol auf 150° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. — Er ist ölförmig, riecht bei gewöhnlicher Temperatur wenig, in der Wärme eigenthümlich aromatisch, schmeckt gewürzhaft, hinterher etwas bitter, besitzt bei 16° das spec. Gew. 1,113, siedet bei 255° unzersetzt, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem etwas mehr löslich und wird beim Kochen damit (oder mit Sodalösung) kaum zersetzt; die Alkalien zerlegen ihn leicht in Weingeist und ein diaterebinsaures Salz. Der feuchte Aether reagirt stark sauer und bil-

det bei Behandlung mit (nicht überschüssigen) Basen sehr leicht lösliche, zu gummiartigen Massen eintrocknende Salze, von welchen noch keines vollkommen rein dargestellt ist. Säuren fällen aus der Lösung dieser Salze nicht in der Kälte, sondern erst beim Erwärmen den Terebinsäureäther, daher man sie wohl als äthyldiaterebinsaure Salze betrachten kann (siehe oben).

Die Lösung des Aethers in absolutem Alkohol giebt beim Einleiten von trocknem Ammoniak kein Amid; wässriges Ammoniak löst den Aether langsam auf und beim Verdunsten über Schwefelsäure bleibt eine gummiartige Masse, die sauer reagirt, in Wasser in allen Verhältnissen löslich ist, deren Lösung mit Salzsäure weder in der Kälte noch Wärme einen Niederschlag giebt und beim Kochen mit Quecksilberoxyd eine schwer lösliche, krystallinische Quecksilberverbindung liefert, die auch durch Fällen mit salpetersaurem Quecksilber(oxyd) gewonnen wird.

Diaterebinsaures Silber wird von Jodäthyl vollkommen zersetzt, es entsteht vielleicht auch Diaterebinsäureäther, aber schon bei 40° tritt Zersetzung in Terebinsäureäther und Alkohol ein:

$$\left.\begin{array}{l} C_7\overset{'''}{H}_9O_2 \\ (C_2H_5)_2H \end{array}\right\} O_3 = \left.\begin{array}{l} C_7H_9O_2 \\ C_2H_5 \end{array}\right\} O_2 + C_2H_6O.$$

Diaterebinsäureäther. — Terebinsäureäther.

Terebamid, $\left.\begin{array}{r} C_7\overset{'''}{H}_9O_2 \\ H_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} N \\ O \end{array}$. — Terebinsäure wird im Ammoniakgas erhitzt; es tritt erst Schmelzung der Masse ein, die dann fest wird und bei 140° wieder schmilzt und sich in das Amid verwandelt; bei 160° erfolgt die Amidbildung rascher. Zugleich mit Wasser tritt ein Sublimat auf, welches in Wasser leicht löslich ist und aus der Lösung beim Verdampfen krystallisirt.

Die Krystalle des Terebamids sind in Wasser und Weingeist in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich, die Lösungen reagiren nicht auf Lackmus und zersetzen auch nicht die kohlensauren Salze. Kaustische Alkalien lösen das Amid leicht und Säuren scheiden es wieder unverändert ab, in der alkalischen Lösung befinden sich aber diaterebaminsaure Salze.

Das diaterebaminsaure Barium, $\left.\begin{array}{r} H_2 \\ C_7\overset{'''}{H}_9O_2 \\ HBa \end{array}\right\} \begin{array}{l} N \\ O_2 \end{array}$, ist leicht löslich in Wasser, und trocknet beim Verdunsten der Lösung zu einem Gummi ein, wird jedoch durch Weingeist krystallinisch gefällt und bildet nach dem Trocknen ein lockeres, seideglänzendes Gewebe mikroskopischer Nadeln.

§. 533. Terebentilsäure, $C_8H_{10}O_2$ (Personne, Ann. 100, 253). — Das beim Ueberleiten der Terpindämpfe über 400° heissen Natronkalk entstehende Product wird mit Salzsäure behandelt. — Die Terebentilsäure krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, weissen Nadeln, besitzt schwachen Bocksgeruch, löst sich kaum in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 90°, destillirt (unter geringer Zersetzung) bei 250°, dabei einen scharfen, die Nase stark reizenden

Dampf gebend und krystallisirt bei der Sublimation in kleinen Blättchen. — Das Calciumsalz, $C_8H_9CaO_2$, krystallisirt in kleinen, weissen, seideartigen Nadeln. — Das Bleisalz trocknet zum Gummi ein. — Das Silbersalz, $C_8H_9AgO_2$, löst sich schwierig in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten der Lösung.

Mit Alkohol bildet die Terebentilsäure leicht einen nach Birnen und Ananas riechenden Aether.

Mit dem Terpentinöl isomere (oder polymere) Oele.

§. 534.

Citronenöl (Blanchet und Sell. Dumas, Ann. 9, 61. Soubeiran und Capitaine. Berthelot). — Es wird durch Pressen oder Destillation mit Wasser aus den Citronenschalen (Citrus medica) gewonnen.

Das Citronenöl ist wasserhell, dünnflüssig, riecht angenehm nach Citronen, besitzt das spec. Gew. 0,85, siedet bei etwa 170° und lenkt die Polarisationsebene nach rechts (nach Biot $[\alpha] = +80°,5$, nach Berthelot $[\alpha] = +72°,5$). Es vermindert sein Rotationsvermögen nicht beim Erhitzen auf 300°, sondern erst bei 360°, auch nicht beim zwanzigstündigen Erhitzen mit Borsäure oder dreissigstündigen mit Weinsäure oder Citronensäure auf 100°, dagegen bei gleicher Behandlung mit Oxalsäure oder Chlorzink. — Wie das Terpentinöl absorbirt es an der Luft Sauerstoff und erhält oxydirende Eigenschaften, wird beim Erhitzen mit Salpetersäure zersetzt und verwandelt sich in Berührung mit Weingeist und Salpetersäure in einen dem Terpin (S. 1011) sehr ähnlichen oder identischen Körper, liefert bei der Destillation mit Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid Tereben und Colophen und verbindet sich mit Salzsäure zu $C_{10}H_{16},HCl$ und $C_{10}H_{16},2HCl$, von welchen letzteres in bei weitem vorherschender Menge entsteht.

Das zweifach salzsaure Citronenöl, $C_{10}H_{16},2HCl$, wird beim Einleiten von Salzsäuregas in Citronenöl oder längerem Stehen des letzteren mit wässriger Salzsäure gewonnen; ein Theil des Oels bildet immer eine flüssige salzsaure Verbindung, von welcher die Krystalle durch Abpressen getrennt werden müssen. — Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Weingeist sind sie kleine, nach Thymian riechende Blättchen, die optisch unwirksam sind, bei 44° (oder darunter) schmelzen, bei 50° sublimiren und bei 142° unter Zersetzung sieden; 5,8 Th. Weingeist von 0,80 spec. Gew. lösen bei 14° 1 Th. der Verbindung. — Bei gelindem Erwärmen mit Kalium entsteht Citronenöl, beim Kochen damit oder Erhitzen mit Kalk oder Baryt entsteht Citron.

Das Citron, $C_{10}H_{16}$ (über Darstellung vergl. Camphylen), ist ein wasserhelles, gewürzhaft, dem Citronenöl ähnlich riechendes Liquidum, von 0,85 spec. Gew.; es siedet bei 165° und ist optisch unwirksam (Blanchet und Sell; Dumas; Soubeiran und Capitaine; Deville).

Das Citrilen, bei der Destillation des flüssigen zweifach salzsauren Citronenöls mit Kalk sich bildend, besitzt das spec. Gew. 0,88, siedet bei 168° und ist optisch unwirksam (Blanchet und Sell).

Citronencampher bildet sich in dem der Luft lange ausgesetzten Citronenöl und scheidet sich beim Erkalten aus dem Rückstande, wenn von dem Citronenöl der flüchtigere Theil abdestillirt wird. — Boissenot (Ann. de Chim. et de Phys. 1829, 41, 434) und Mulder (Ann. 31, 69) erhielten eine Substanz, die bei etwa 45° schmolz, in etwas höherer Temperatur sublimirte, über 100° siedete, schwach nach Citronenöl roch und scharf und stechend schmeckte; sie löste sich nicht in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Essigsäure, Weingeist und Aether und schied sich aus der heissen, wässrigen Lösung beim Erkalten krystallinisch ab; in Salzsäure löste sie sich, verschluckte aber kein Salzsäuregas; kalte Salpetersäure löste sie unzersetzt, beim Erhitzen mit derselben

entwickelten sich rothe Dämpfe, es wurde aber keine Oxalsäure gebildet. Die Zusammensetzung (nach Mulder) entspricht der Formel $C_{10}H_{20}O_5$.

Berthelot erhielt aus dem Citronenöl eine andere Verbindung, die in farblosen, flüchtigen Krystallen anschoss, erst über 100° schmolz, in Wasser fast unlöslich, in heissem Weingeist sehr wenig löslich war; diese Lösung erstarrte beim Erkalten gallertartig. Die procentische Zusammensetzung war $C = 58,0$; $H = 7,5$; $O = 34,5$.

Bergamottöl (Ohme, Ann. 31, 316. Soubeiran und Capitaine l. c. und Ann. 35, 313). – Es wird durch Zerreissen der Fruchtschalen von Citrus Bergamia gewonnen. — Die bis jetzt ausgeführten Analysen des Bergamottöls haben stets einen Sauerstoffgehalt (2,6 bis 16,1 Proc.) ergeben, welcher entweder durch Aufnahme von Sauerstoff an der Luft oder durch eine ursprünglich dem Oele beigemengte sauerstoffhaltige Verbindung zu erklären ist. — Das Bergamottöl ist nach der Destillation mit Wasser leicht beweglich und wasserhell, riecht angenehm, besitzt das spec. Gew. 0,85 bis 0,88, siedet bei 183° bis 195°, erstarrt mehrere Grade unter 0°, lenkt die Polarisationsebene nach rechts (25°); wenn man der fractionirten Destillation unterwirft, so kann das erste Destillat das Rotationsvermögen $[\alpha] = + 40^{\circ},4$ besitzen, die folgenden Destillate zeigen immer geringeres Rotationsvermögen, welches beim letzten $[\alpha] = - 6^{\circ},6$ werden kann. Das Bergamottöl löst sich in absolutem Weingeist in jedem Verhältniss, in $\frac{1}{2}$ Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew. und 2 Th. Weingeist von 0,951 spec. Gew. — Bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid geht ein nach Terpentinöl riechendes Oel ($C_{10}H_{16}$) von geringem Rotationsvermögen über; bei der Destillation mit Kalihydrat verliert es seinen angenehmen Geruch; beim Hinstellen mit Salpetersäure und Weingeist bildet sich Terpin. Beim Einleiten von Salzsäuregas und Destillation mit Wasser geht ein farbloses, neutrales, optisch unwirksames Oel über, das bei 185° siedet, das spec. Gew. 0,896 besitzt und wahrscheinlich $C_{10}H_{16}, 2HCl$ zusammengesetzt ist.

Apfelsinenöl (Völkel, Ann. 39, 120); aus den Schalen der Apfelsinen (Citrus aurantium sinensis), riecht angenehm dem Citronenöl ähnlich.

Pomeranzenöl (Soubeiran und Capitaine); aus den Schalen der Pomeranzen (Citrus aurantium). Angenehm riechendes, dünnflüssiges Oel, von 0,83 bis 0,88 spec. Gew. Es siedet bei 180° und lenkt die Polarisationsebene nach rechts: $[\alpha] = + 125^{\circ},6$ bis $127^{\circ},4$ (für den gelben Strahl). Beim Sättigen mit Salzsäuregas entsteht eine flüssige und feste Verbindung; letztere ist $C_{10}H_{16}, 2HCl$, besitzt die Krystallform der entsprechenden Citronenverbindung, schmilzt bei 50° und ist optisch unwirksam.

Limettöl, $C_{10}H_{16}$ (Dumas, Ann. 15, 160); aus den Schalen von Citrus limetta.

Mandarinöl, $C_{10}H_{10}$ (Luca, Journ. f. prakt. Chem. 75, 187); aus den Schalen von Citrus bigaradia sinensis und myrtifolia. Dünnflüssiges, angenehm, aber von Citronen- und Orangenöl verschieden riechendes Oel, von 0,85 spec. Gew., bei 178° siedend und die Polarisationsebene nach rechts ablenkend $[\alpha] = + 85^{\circ},5$. — Mit weingeistiger Salpetersäure bildet sich eine Krystallmasse (Terpin), mit gasförmiger oder rauchender Salzsäure die Verbindung $C_{10}H_{16}, 2HCl$, welche kleine, durchsichtige Blättchen bildet, eigenthümlich riecht und sich unzersetzt verflüchtigt.

Lavendelöl (Thénard 1811. Saussure, Schweigg. Journ. 29, 172. Ann. 3, 163. Vauquelin, Schweigg. Journ. 35, 435. Kane, Ann. 32, 287. Bell, Centralbl. 1849, 491. Lallemand, Ann. 114, 198). — Durch Destillation der Blüthen und Blätter von Lavandula angustifolia gewonnen.

Es riecht angenehm nach der Pflanze, lenkt die Polarisationsebene nach links, enthält stets Essigsäure und ausser den Bestandtheilen des Spiköls (siehe unten) einen bei 200° bis 210° siedenden Kohlenwasserstoff, der die Polarisationsebene nach links lenkt und mit Salzsäure eine wenig beständige, flüssige Verbindung, $C_{10}H_{16}, 2HCl$ (welche auch mit Salpetersäure nichts Krystallinisches liefert), bildet.

Spiköl (Literatur siehe beim Lavendelöl). — Aus den Blüthen und Blättern von Lavandula latifolia. Es enthält einen bei 175° siedenden Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, der die Polarisationsebene nach rechts ablenkt und mit Salzsäure eine flüssige Verbindung eingeht, aus der rauchende Salpetersäure einige Krystalle abscheidet. — Der bei 200° bis 210° überdestillirende Theil des Spiköls enthält viel Campher, der sich mit Salpetersäure isoliren lässt und die Polarisationsebene wie der gewöhnliche Campher ablenkt.

Lorbeeröl von Guiana, Ocoteaöl (Hancock, 1824. Brandes Archiv 13, 291; 36, 333. Stenhouse, Ann. 50, 155). — In den Stamm eines im spanischen Guiana wachsenden Baumes, welcher der Familie der Laurineen, den Gattungen Ocotea oder Pinus angehört, macht man Einschnitte und destillirt das ausfliessende Oel mit Wasser. — Es ist wasserhell, riecht nach Citronenöl und Terpentinöl, besitzt das spec. Gew. 0,864 und siedet zwischen 150° und 163°. — Mit weingeistiger Salpetersäure in Berührung entstehen weisse Krystalle von Terpin, $C_{10}H_{20}O_2$, die bei 125° schmelzen und bei 130° sublimiren.

Oel von Peucedanum Oreoselinum (Schnedermann und Winkler, Ann. 51, 336). — Das frische Kraut wird mit Wasser destillirt. Wachholderähnlich riechendes Oel, von 0,84 spec. Gew., bei 163° siedend und mit Salzsäure eine terpentinähnlich riechende Verbindung, $C_{10}H_{16}$,HCl, gebend, die farblos ist, sich allmälig bräunt und bei 190° siedet.

Pfefferöl (Dumas, Ann. 15, 159. Soubeiran und Capitaine). — Schwarzer Pfeffer (die unreifen Beeren) oder weisser Pfeffer (der Samen von Piper nigrum) wird zerstossen und mit Wasser destillirt. — Wasserhelles, nach Pfeffer riechendes und milde schmeckendes Oel, von 0,86 spec. Gew. und bei 167° bis 170° siedend. Mit Salzsäure bildet es eine flüssige Verbindung, wahrscheinlich $C_{10}H_{16}$,2HCl.

Gaultherilen (Cahours, Ann. 52, 331). — Im Wintergreenöl von Gaultheria procumbens zugleich mit Methylsalicylsäure enthalten und bei der Destillation mit Kali übergehend. Farblos, dünnflüssig, pfefferähnlich riechend und bei 160° siedend.

Gomartöl (Deville, Ann. 71, 354). — Gomartharz — verdickter Saft von Bursera gummifera — wird mit Wasser destillirt. — Farbloses, durchsichtiges, terpentinölähnlich riechendes Oel, beim Sättigen mit Salzsäure eine in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung, $C_{10}H_{16}$,2HCl, gebend.

Petersilienöl (Löwig und Weidmann, Ann. 32, 283). — Petersiliensamen (von Apium Petroselinum) wird mit Wasser destillirt. — Farbloses, dünnflüssiges, nach Petersilie riechendes Oel, von 1,01 bis 1,14 spec. Gew., das zwischen 2° und 8° erstarrt und zwischen 160° und 170° siedet. — Es absorbirt Salzsäure unter Wärmeentwickelung und färbt sich braun.

Aus dem mit Petersiliensamen destillirten Wasser setzt sich nach einiger Zeit Petersiliencampher, $C_{12}H_{14}O_4$, ab (Martius, Ann. 4, 267. Blanchet und Sell, Ann. 6, 301. Rump, Buchner's Repert. 56, 21. Löwig und Weidmann, ibid. 70, 163). Er bildet lange, seideglänzende Säulen, riecht schwach nach Petersilie, schmilzt bei 30° und siedet bei etwa 300° unter Zersetzung.

Sadebaumöl, Sabinaöl (Dumas, Ann. 15, 158). — Die Blätter und jungen Zweige von Juniperus sabina werden mit Wasser destillirt. — Wasserhelles, nach der Pflanze riechendes Oel, von 0,89 bis 0,94 spec. Gew., das bei 155° bis 161° siedet.

Thymen (Doveri, Ann. 64, 374. Stenhouse, Ann. 98, 308. Lallemand, Ann. 102, 119). — Kommt im Thymianöl zugleich mit dem Thymol (§. 395) und Cymol (§. 422) vor und wird durch Destillation des unter 185° siedenden Theils desselben über Kalihydrat und wiederholte fractionirte Destillation des Uebergegangenen, wobei das unter 165° Siedende für sich gesammelt wird, möglichst von dem bei 175° siedenden Cymol getrennt. — Farbloses, nach

Thymian riechendes Oel, von 0,868 spec. Gew. und bei 160° bis 165° siedend; es lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Mit Salzsäure geht es eine flüssige Verbindung ein.

Im Oele von Ptychotis ajowan kommt neben Thymol ein Kohlenwasserstoff vor, der nach Stenhouse (l. c.) $C_{10}H_{16}$, also vielleicht mit dem Thymen identisch, nach Haines (Ann. 98, 315) Cymol, $C_{10}H_{14}$, ist.

Wachholderbeeröl (Trommsdorff. Blanchet, Ann. 7, 165. Dumas, Ann. 15, 158. Soubeiran und Capitaine). — Die reifen, noch grünen Beeren von Juniperus communis werden zerquetscht und mit Wasser destillirt, oder erst mit kaltem Wasser ausgezogen und dann destillirt. — Wasserhelles oder gelbliches, dünnflüssiges Oel, das nach Wachholder riecht und gewürzhaft schmeckt, das spec. Gew. 0,84 bis 0,88 besitzt, zwischen 155° bis 282° siedet und die Polarisationsebene nach links ablenkt: $[\alpha] = -3^0,5$. Mit Wasser auf 40° erwärmt oder mit Kalilauge gemengt scheidet es feine Nadeln eines Hydrats (Terpin) ab, mit Salzsäuregas bildet es eine nicht krystallisirende Verbindung, $C_{15}H_{24}, 2HCl$ (?).

Aus dem in einer lose verschlossenen Flasche längere Zeit aufbewahrten Oele setzen sich farblose, büschelförmig vereinigte Tafeln von Wachholderbeercampher ab, die geruchlos und geschmacklos sind, in der Hitze schmelzen, krystallinisch wieder erstarren und sich unzersetzt verflüchtigen. Er löst sich ziemlich in heissem Wasser, leichter in Weingeist und Aether.

Cubebenöl, $C_{15}H_{24}$ (Müller, Ann. 2, 90. Blanchet und Sell. Winckler, Ann. 8, 203. Capitaine und Soubeiran). — Die Cubeben (Piper Cubeba) liefern bei der Destillation mit Wasser ein farbloses, aromatisch riechendes, etwas dickes Oel, von 0,929 spec. Gew., das zwischen 250° und 260° unter theilweiser Zersetzung siedet, an der Luft verharzt und die Polarisationsebene nach links ablenkt. — Mit concentrirter Schwefelsäure scheint es eine Sulfosäure zu bilden, bei der Destillation damit verwandelt es sich (wie das Terpentinöl) in eine isomerische Modification, welche die Polarisationsebene viel weniger ablenkt. — Es absorbirt Salzsäuregas, färbt sich damit braun und bildet eine krystallinische Verbindung, $C_{15}H_{24}, 2HCl$, die aus Weingeist in farblosen und geruchlosen, bei 131° schmelzenden und die Polarisationsebene nach links ablenkenden Prismen anschiesst.

Aus dem Cubebenöl setzen sich häufig Krystalle von Cubebencampher, $C_{15}H_{26}O$, ab, die nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind, bei 68° schmelzen, wieder krystallinisch erstarren und bei etwa 150° unzersetzt destilliren. Kochende Kalilauge löst geringe Mengen des Cubebencamphers, concentrirte Schwefelsäure löst ihn und bildet eine Sulfosäure, Salpetersäure verwandelt ihn in ein braunes Harz und Chlor in eine klebrige Masse.

Copaivaöl, $C_{10}H_{16}$ oder $C_{15}H_{24}$ (Bonastre, Journ. de Pharm. 11, 529. Blanchet. Soubeiran und Capitaine). — Der Copaivabalsam wird für sich oder mit Wasser destillirt. Wasserhelles, dünnflüssiges Oel, das dem Balsam ähnlich riecht, scharf und anhaltend bitter schmeckt, das spec. Gew. 0,88 bis 0,91 besitzt, bei — 26° theilweise krystallinisch erstarrt, bei 245° bis 260° siedet, die Polarisationsebene nach links ablenkt: $[\alpha] = -34,2$ (für den gelben Strahl), sich in jedem Verhältniss mit Schwefelkohlenstoff und Aether mischt, in 2,5 Th. absolutem und 30 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew. löst. — Mit Chlor im Sonnenlicht färbt sich das Oel unter Erhitzung gelb, blau und grün und scheidet eine weisse, krystallinische Masse ab. Jod wird mit brauner Farbe gelöst, ohne dass bei langsamem Zusatz Verpuffung eintritt, und beim Sättigen mit Salzsäuregas entstehen eine flüssige und eine feste krystallinische Verbindung. Die letztere, $C_{10}H_{16}, 2HCl$ oder $C_{15}H_{24}, 3HCl$, bildet kurze, durchsichtige, geruchlose Säulen, die bei 77° schmelzen, bei 146° bis 150° Salzsäuregas entwickeln, sich wenig in heissem Weingeist, leicht in Aether lösen. — Die nicht feste, salzsaure Verbindung ist dickflüssig, braun, riecht nach Bibergeil, entwickelt beim Destilliren Salzsäuregas und giebt ein farbloses Oel.

Aus einem aus Brasilien stammenden Copaivabalsam erhält man durch Destillation mit Wasser das Para-Copaivaöl (Soubeiran und Capitaine

l. c. Posselt, Ann. 69, 67). Es ist wasserhell, dickflüssig, besitzt das spec. Gew. 0,91, siedet bei 252° und lenkt die Polarisationsebene nach links [α] = — 28°,5 (für den gelben Strahl); es absorbirt Salzsäure und färbt sich braunroth, setzt aber keine Krystalle ab.

Hopfenöl (Payen und Chevallier, Journ. de Pharm. 8, 214 und 533. Wagner, Journ. f. prakt. Chem. 58, 351. Personne, Centralbl. 1854, 228). Hopfenzapfen (von Humulus Lupulus) werden mit Wasser destillirt. — Wasserhelles, gelbliches, dünnflüssiges Oel, das durchdringend und betäubend nach Hopfen riecht, scharf schmeckt, das spec. Gew. 0,91 besitzt, zwischen 125° bis 235° (140° bis über 300°) siedet und die Polarisationsebene nach rechts ablenkt. Das Hopfenöl scheint aus einem Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, zu bestehen, der unter 175° siedet und einer sauerstoffhaltigen Verbindung, $C_{10}H_{18}O$, welche höheren Siedepunkt besitzt. — Es verdickt sich mit Kalium unter Gasentwickelung, giebt mit schmelzendem Kalihydrat einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, Kohlensäure und Valeriansäure, mit weingeistigem Kali ein nach Rosmarin riechendes Oel, Kohlensäure und anscheinend Caprylsäure und Pelargonsäure. Es verschluckt Salzsäure, ohne damit eine feste Verbindung zu bilden.

Flüchtiges Birkenöl (Sobrero, Ann. 44, 121). — Wird durch Destillation aus dem in Russland durch trockne Destillation der Birkenrinde dargestellten Theer gewonnen, siedet bei 156°, besitzt das spec. Gew. 0,847, riecht ähnlich dem Terpentinöl, verharzt an der Luft und absorbirt Salzsäuregas, ohne damit eine feste Verbindung zu bilden.

Elemiöl (Stenhouse, Ann. 35, 304. Deville, Ann. 40, 328; 71, 352), bei der Destillation des Elemiharzes (von Icica Icicariba und heptaphylla), ist dünnflüssig und wasserhell, riecht wie das Harz, besitzt das spec. Gew. 0,85, siedet bei 166° (174°), lenkt die Polarisationsebene nach links [α] = — 90°,3 und löst sich wenig in schwachem Weingeist, leicht in Aetherweingeist. — Beim Einleiten von Salzsäuregas scheiden sich Krystalle, $C_{10}H_{16}, 2HCl$, ab, während ein Theil des Oels in eine flüssige Verbindung verwandelt wird.

Copalöl (Schibler, Ann. 113, 338). — Von dem bei trockner Destillation des Copals auftretenden Oel wird der zwischen 160° bis 165° siedende Theil durch fractionirte Destillation getrennt, Monate lang mit festem Kalihydrat unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, von einem rothen Absatz abgegossen und über Aetzkalk und Chlorcalcium rectificirt. Das Oel ist dünnflüssig, farblos, riecht angenehm, siedet zwischen 160° bis 165°, besitzt bei 10° das spec. Gew. 0,951, löst sich in Weingeist und Aether in jedem Verhältniss, wird von rauchender Salpetersäure mit Heftigkeit angegriffen und in eine rothbraune, zähe Masse verwandelt, die sich beim Kochen mit Salpetersäure löst, und zersetzt sich beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure unter Wärmeentwickelung und Bildung von schwefliger Säure.

Bernsteinöl (Anthon, Buchner's Repert. 54, 76. Elsner, Journ. f. prakt. Chem. 26, 97. Pelletier und Walter, Ann. 28, 304; 48, 345. Döpping, Ann. 54, 239. Marsson, Centralbl. 1850, 413). — Bei der trocknen Destillation des Bernsteins gehen flüchtige Oele über, welche nach dem Schütteln mit Kalilauge und verdünnter Schwefelsäure und Trocknen mit Kalihydrat ein zwischen 160° bis 170° siedendes Oel liefern; nach achttägigem Stehen über Aetzkalk ist der Siedepunkt des Oeles 170° bis 190° geworden. Wird das mit Kalihydrat behandelte Bernsteinöl vorsichtig mit mehreren Volumen concentrirter Schwefelsäure gemischt und das nach dem Stehen an der Oberfläche sich ansammelnde Oel mit Wasser gewaschen, mit Aetzkalk und Kalihydrat behandelt und rectificirt, so geht ein Oel bei 190° bis 200°, ein anderes gelbes, dickflüssiges zwischen 200° und 220° über. Alle diese Oele besitzen die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, weichen aber im Geruch und specifischen Gewicht (und Siedepunkt) von einander ab.

Das Bernsteinöl zersetzt sich bei jedesmaliger Destillation, absorbirt an der Luft keinen Sauerstoff, bildet mit Salzsäure keine feste Verbindung, verharzt in Berührung mit Salpetersäure und nimmt Moschusgeruch an, liefert bei vierzehn-

tägigem Kochen mit Salpetersäure ein Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure enthaltendes Destillat, während Wasser aus dem Rückstande ein weissgelbes Harz fällt.

Kautschin, $C_{10}H_{16}$ (Himly, Ann. 27, 41). — Aus dem durch trockne Destillation des Kautschuks gewonnenen Oel wird der zwischen 140° und 280° siedende Theil abgeschieden, mit Wasser, Kalilauge und verdünnter Schwefelsäure wiederholt geschüttelt und durch häufige Destillation das bei 171° Siedende abgeschieden. Die andere zur Reinigung vorgeschriebene Methode, das rohe Kautschin zuerst in die salzsaure Verbindung überzuführen und diese durch Destillation mit Aetzkalk zu zerlegen, liefert wahrscheinlich (wie beim Terpentinöl) ein modificirtes Product. — Das Kautschin ist wasserhell, dünnflüssig, riecht dem Apfelsinenöl ähnlich, aber weniger angenehm, besitzt das spec. Gew. 0,842 und siedet bei 171°,5. Es verharzt beim Stehen an der Luft, wird von concentrirter Salpetersäure und Chromsäure in ein gelbes Harz verwandelt, entwickelt mit Chlor, Brom und Jod die Wasserstoffverbindungen dieser Elemente und bildet dabei mit Chlor ein wasserhelles, stark riechendes, dickflüssiges Substitutionsproduct, das bei der Destillation zersetzt wird. — Mit Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff bildet das Kautschin flüssige Producte; die Chlorwasserstoffverbindung, $C_{10}H_{16}, HCl$, ist braun, riecht stark und unangenehm gewürzhaft, besitzt das spec. Gew. 0,95 und wird bei der Destillation zersetzt.

Verschiedene flüchtige Oele.

§. 535.

Kümmelöl (Völckel, Ann. 35, 308; 85, 246. Schweizer, Ann. 40, 329). — Der Samen von Carum carvi wird mit Wasser destillirt. — Das Oel ist farblos, riecht nach Kümmel, besitzt das spec. Gew. 0,938 und lässt sich durch fractionirte Destillation in Carvol, $C_{10}H_{14}O$, und Carven, $C_{10}H_{16}$, zerlegen.

Carven. — Kümmelöl wird mit Kalihydrat gekocht und wenn der Geruch verschwunden ist mit Wasser destillirt und über Kalihydrat rectificirt. Oder man destillirt das Kümmelöl wiederholt über Phosphorglas, zuletzt über Kalihydrat. — Wasserhelles, dünnflüssiges Oel, schwach und angenehm riechend, von 0,861 spec. Gew. und bei 173° siedend. Es verharzt an der Luft; bildet mit Salzsäuregas eine Verbindung, $C_{10}H_{16}, 2HCl$, die aus warmem Weingeist in glänzenden Schuppen anschiesst, bei 50°,5 schmilzt, beim Erhitzen für sich zersetzt wird und beim Erhitzen mit Wasser in Salzsäure und ein Oel (Carven?) zerfällt. Das Carven wird beim Sättigen mit Chlor in ein gelbliches, halbflüssiges, nicht unangenehm riechendes Substitutionsproduct verwandelt.

Carvol, isomer mit Thymol und Cuminalkohol (Völckel. Schweizer. Varrentrapp, Handwörterbuch 4, 686). — Kümmelöl wird mit dem gleichen Volum alkoholischer Schwefelammoniumlösung vermischt, der sich bildende aus Schwefelwasserstoff-Carvol bestehende Krystallbrei abgepresst und mit weingeistigem Kali digerirt. Wasser scheidet das Carvol ab, welches über Chlorcalcium rectificirt wird. — Das Carvol ist ölförmig, besitzt das spec. Gew. 0,953, siedet über 250°, wird von Schwefelsäure und Salpetersäure verharzt und verbindet sich mit Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff. — Schwefelwasserstoff-Carvol, $2C_{10}H_{14}O, H_2S$, krystallisirt aus alkoholischer Lösung in langen, seideglänzenden Nadeln, die schmelzbar sind und sich bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigen lassen. — Leitet man durch die weingeistige Lösung anhaltend Schwefelwasserstoff, so scheidet sich ein dickes Oel: $2C_{10}H_{14}S, H_2S$, ab, das aus ätherischer Lösung durch Weingeist in weissen Flocken gefällt wird, die sich nach dem Trocknen pulvern lassen. — Chlorwasserstoff-Carvol, $C_{10}H_{14}O, HCl$, ist eine ölige Verbindung, die beim Einleiten von Salzsäuregas in Carvol entsteht.

Bei Einwirkung des Kalihydrats, der glasigen Phosphorsäure und des Jods entsteht das Carvacrol, vielleicht nur eine andere Modification des Car-

vols; es findet sich auch unter den Producten der Einwirkung des Jods auf Campher. — Das mit Kalihydrat gekochte Kümmelöl wird mit Wasser destillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure vermischt und das sich abscheidende unreine Carvacrol rectificirt. — Es ist ein farbloses, dickflüssiges, unangenehm riechendes Oel, das bei 232° siedet und dessen Dämpfe die Schleimhaut heftig reizen. Kalium entwickelt beim Erwärmen heftig Wasserstoff und es bleibt eine beim Erkalten harte Masse, aus der Wasser wieder Carvacrol und etwas Harz abscheidet.

Isomerisch mit dem Carvol ist das Myrrhenöl, welches durch Destillation des weingeistigen Myrrhenextractes erhalten wird; es ist dickflüssig, leichter als Wasser, riecht nach Myrrhe und reagirt sauer (Ruickholdt, Brandes' Archiv 41, 10).

Wurmsamenöl, $\text{C}_{12}H_{20}\text{O}$. — Von Trommsdorff 1819 entdeckt und namentlich von Völckel (Ann. 38, 110; 87, 312; 98, 358) und Hirzel (Zeitschrift f. Pharm. 1854 und 1855) untersucht. — Es wird durch Destillation des zerquetschten Wurmsamens (unaufgeschlossene Blüthenknöpfchen von Artemisia Vahliana Kostelezky, A. contra, A. Siberi) mit Wasser gewonnen und ist wasserhell, dünnflüssig, riecht nach dem Samen, besitzt das spec. Gew. 0,92 bis 0,94, siedet bei 175°. — Mit Salzsäure entsteht eine in farblosen, zarten Nadeln krystallisirende Verbindung, die campherähnlich riecht, beim Erwärmen schmilzt, bei der Destillation Salzsäure entwickelt und an der Luft und mit Wasser übergossen zerfliesst. — Bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid geht ein wasserhelles, dünnflüssiges Oel über (Cinaeben, $\text{C}_{10}H_{16}$, Hirzel. Cynen, $\text{C}_{12}H_{9}$, Völckel), das eigenthümlich riecht, das spec. Gew. 0,825 bis 0,878 besitzt, bei 172° bis 175° siedet, beim Destilliren mit Salpetersäure Essigsäure, Propionsäure, ein fruchtähnlich riechendes Oel, nach Campher riechende krystallinische Flocken und Bittermandelöl liefert und ein Harz zurücklässt, das bei nochmaliger Behandlung mit Salpetersäure Toluylsäure und ein Oel (Anisaldehyd) bildet (Hirzel). — Beim Erhitzen der Lösung von Jod in Wurmsamenöl über 360° bleibt ein Gemenge von Cinaephan ($\text{C}_{10}H_{8}$, lockeres, sammetschwarzes Pulver, unlöslich in Aether), Cinaephon ($\text{C}_{10}H_{12}$, braunes Pulver, löslich in Aether) und Cinaephen, das auch bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid gewonnen wird (Cinaephen, $\text{C}_{10}H_{16}$, bei 315° bis 325° siedendes, dickflüssiges, im durchfallenden Lichte wasserhelles, im auffallenden Lichte indigblau erscheinendes Oel); das Destillat des jodhaltigen Wurmsamenöls soll aus Cymol, Cinaeben, Cinacrol ($\text{C}_{13}H_{18}\text{O}_2$, farbloses, dickflüssiges Oel von 1,05 bis 1,15 spec. Gew., das bei 250° siedet, schwach rauchartig riecht und scharf und ätzend schmeckt. Es entsteht auch bei Destillation des Wurmsamenöls mit Phosphorsäureanhydrid und Kalihydrat) und Cinaebencampher ($2\text{C}_{10}H_{16}, HJ$, farbloses, oder blassgelbes, dickflüssiges, angenehm campherartig riechendes Oel) bestehen (Hirzel).

Sassafrasöl (Binder, Buchn. Repert. 11, 346. Saint-Evre, Ann. 52, 396. Zeller). — Es geht bei der Destillation des Wurzelholzes und der Wurzelholzrinde von Laurus sassafras mit Wasser über und ist gelb, riecht fenchelartig, beginnt bei 115° zu sieden und der Siedepunkt steigt bis 228°, löst sich in 4 bis 5 Th. Weingeist und besitzt das spec. Gew. 1,09. — Beim Abkühlen mittelst einer Kältemischung scheidet sich daraus Sassafras-Campher, $\text{C}_{10}H_{10}\text{O}_2$, ab, der durch Abpressen, Schmelzen und wieder Krystallisirenlassen gereinigt wird. Er bildet weisse, harte Säulen, schmilzt unter 17°, erstarrt wieder bei 7,5°, besitzt bei + 6° das spec. Gew. 1,245, löst sich wenig in gewöhnlichem, leicht in absolutem Weingeist, verändert sich rasch an der Luft und wird von Salpetersäure in ein braunes, zähes Harz verwandelt. — Ein Bromsubstitut, $\text{C}_{10}H_2Br_8\text{O}_2$, bildet sich bei langsamem Eintropfen von Brom in Sassafrasöl; es entsteht eine Krystallmasse, die zwischen Papier gepresst, mit kaltem Aether gewaschen und in kochendem Aether gelöst wird; die beim Verdunsten dieser Lösung anschiessenden weissen, nadelförmigen, zu Büscheln vereinigten Krystalle müssen zur vollständigen Reinigung noch im Verdrängungsapparat anhaltend mit Aether gewaschen werden; Chlor verwandelt sie im Sonnenlicht in eine harzige, wasserfreie Substanz.

Lorbeeröl (Bonastre, Journ. de Pharm. 10, 36; 11, 3. Brandes, dessen Archiv II, 22, 160). — Die zerstossenen Lorbeeren, Früchte von Laurus nobilis, werden mit Wasser destillirt. — Wasserhelles, blassgelbes Oel, nach Lorbeeren riechend, von 0,85 bis 0,91 spec. Gew., bei 31° flüssig, bei 12,5° halbfest, in der Kälte ganz fest; bei fractionirter Destillation besitzen die Destillate variirenden Sauerstoffgehalt (6,3 bis 10,1 Proc.).

Lorbeercampher, $C_{22}H_{30}O_3$ (Bonastre, Buchn. Repert. 17, 190. Delffs, Ann. 88, 354). — Geschälte und gepulverte Lorbeeren werden mehrere Mal mit Weingeist ausgekocht, aus dem Filtrat wird nach zwei Tagen das abgeschiedene Laurostearin entfernt und die Flüssigkeit an der Luft verdunstet; die sich abscheidenden Krystalle werden von Zeit zu Zeit herausgenommen, abgepresst und aus Weingeist umkrystallisirt. — Weisse, durchscheinende Säulen, ohne Geruch und Geschmack, beim Erhitzen schmelzend und sich verflüchtigend.

Neroliöl (Bonastre, Journ. de Pharm. 11, 529. Boullay, ibid. 14, 496. Plisson, Ann. 40, 93. Landerer, Buchn. Repert. 56, 84). — Es wird durch Destillation der frischen Orangenblüthen mit Wasser gewonnen und ist ein wasserhelles, lieblich riechendes Oel, von 0,85 bis 0,90 spec. Gew. Das frische Oel hält Nerolicampher ($C = 83,7$; $H = 15,1$; $O = 1,2$) gelöst, der sich beim Stehen oder Vermischen mit Weingeist von 0,85 spec. Gew. absetzt; er besteht aus weissen Nadeln, riecht wie das Oel, wird bei 50° weich, schmilzt bei 55° und verflüchtigt sich in höherer Temperatur, löst sich leicht in Aether, heissem Terpentinöl und heissem Weingeist, wenig in kaltem Weingeist und wird von Salzsäure und Kali nicht zersetzt.

Rosmarinöl (Saussure 1820, Ann. de Chim. et de Phys. 13, 278. Kane, Ann. 32, 284. Lallemand, Ann. 114, 197). — Die frischen Blüthen und Blätter von Rosmarinus officinalis werden destillirt. Wasserhelles, dem Kraut ähnlich riechendes Oel, besitzt das spec. Gew. 0,88 bis 0,93 und lässt sich durch fractionirte Destillation in einen bei 165° siedenden, die Polarisationsebene nach links drehenden Kohlenwasserstoff und einen bei 200° bis 210° siedenden Theil zerlegen. Der Kohlenwasserstoff geht mit Salzsäure eine flüssige Verbindung ein, aus der Salpetersäure eine dem künstlichen Campher gleichende Verbindung abscheidet. Der bei 200° bis 210° siedende Theil des Rosmarinöls setzt beim Erkalten Krystalle eines Camphers ab, der von dem gemeinen nur durch ein schwächeres (nur zwei Drittel betragendes) Rotationsvermögen nach rechts abweicht; die von diesem Campher getrennte Flüssigkeit liefert noch mehr desselben bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure.

Nach Vohl (Centralbl. 1853, 318) liefern das Rosmarinöl und Limettöl eine Säure, $C_{11}H_8O_6$, Limettsäure genannt, wenn man die Oele in kleinen Antheilen in eine Mischung von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure giesst und dann mit Wasser verdünnt; die harzig abgeschiedene Limettsäure wird durch Lösen in kohlensaurem Kalium, Fällen mit Salpetersäure und Auflösen in Weingeist weiss und krystallinisch erhalten, ist ohne Geruch und Geschmack, schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich, verflüchtigt sich beim Erhitzen und giebt in ammoniakalischer Lösung mit salpetersaurem Silber einen pulverigen, am Lichte schwarz werdenden Niederschlag, $C_{11}H_6Ag_2O_6$.

Salveiöl (Ilisch 1811. Herberger, Buchn. Repert. 34, 131. Rochleder, Ann. 44, 4. Zeller). — Das frisch getrocknete Kraut von Salvia officinalis wird mit Wasser destillirt. — Grünlichgelbes, nach der Pflanze riechendes Oel von 0,86 bis 0,92 spec. Gew. Es ist ein Gemenge mehrerer Producte, besitzt keinen constanten Siedepunkt — 130° bis 160° — und ist sauerstoffhaltig. — Beim Aufbewahren in schlecht verschlossenen Gefässen setzt es Salveicampher ab, der eine gelblich weisse, bei 31° bis 37° schmelzende Masse ist, sich beim Erhitzen aufbläht und nur geringes Sublimat liefert und in 300 Th. kochendem Wasser löslich ist. — Beim Eintropfen des Salveiöls in rauchende Salpetersäure soll sich gemeiner Campher bilden. — Durch Kochen des Senföls mit Natronlauge will Hlasiwetz (Journ. f. prakt. Chem. 51, 373) Salveiöl dargestellt haben.

Rosenöl (Saussure 1820, Ann. de Chim. et de Phys. 13, 337. Blanchet, Ann. 7, 154. Göbel, Schweigg. Journ. 58, 473. Guibourt, Centralbl.

1849, 751). — Die Rosenblätter werden frisch, oder nachdem sie einige Tage mit Wasser gestanden haben, mit Wasser oder Kochsalzlösung destillirt; das auf dem Destillat schwimmende Oel wird abgehoben und das Wasser wieder mit Rosenblättern destillirt. — Es ist wasserhell, riecht durchdringend nach Rosen und nur mit Weingeist verdünnt angenehm, besitzt das spec. Gew. 0,81 bis 0,87, erstarrt über 0^0 zu einer weissen blättrigen Masse, die bei 29^0 (oder $37^0,5$) wieder schmilzt; es reagirt sauer, löst sich wenig in Wasser und auch ziemlich schwer in kaltem Weingeist. — Das Rosenöl ist sauerstoffhaltig und ein Gemenge von flüssigem Oel und festem Rosencampher (Saussure. Blanchet. Herberger, Ann. 12, 258), der entweder durch Pressen des erstarrten Oels zwischen Papier, oder Mengen des Oels mit 3 Th. Weingeist von 0,875 spec. Gew., Auflösen der ausgeschiedenen Krystallmasse in Aether und Fällen aus dieser Lösung mit Weingeist gewonnen wird. — Er besteht aus wasserhellen, glänzenden Blättchen, die schwach nach Rosen riechen, in der Wärme (zwischen 15^0 und 35^0 liegen die Angaben) schmelzen, bei 280^0 bis 300^0 unzersetzt sieden, sich kaum in Wasser, schwer in Weingeist, leicht in Aether und den flüchtigen Oelen lösen und $2(C_n H_{2n})$ zusammengesetzt zu sein scheinen. — Das Rosenöl wird vorzüglich in Persien und Indien dargestellt.

Majoranöl (Kane, Ann. 32, 285). — Majorankraut (Origanum majorana) wird mit Wasser destillirt. — Grünes, durchdringend nach dem Kraute riechendes Oel von 0,86 bis 0,89 spec. Gew., das bei 163^0 siedet, sauerstoffhaltig ist (von beigemengtem Majorancampher?) und beim Aufbewahren in schlecht verschlossenen Gefässen Majorancampher (Günther 1783. Mulder, Ann. 31, 69) absetzt. Dieser besteht aus weissen, harten Krystallen, riecht wie das Oel, schmilzt und verflüchtigt sich beim Erwärmen vollständig, löst sich in Weingeist, Aether und kochendem Wasser, bildet mit Salzsäuregas eine stark sauer reagirende Verbindung und ist $C = 60,0$, $H = 10,7$, $O = 29,3$ zusammengesetzt.

Spiraeaöl (Dumas. Löwig, Ann. 29, 306. Ettling, Ann. 29, 309; 35, 241). — Die Blüthen von Spiraea ulmaria werden mit Wasser destillirt; das Oel enthält salicylige Säure, einen krystallinischen Campher und ein indifferentes (wie es scheint sauerstoffhaltiges) Oel, das bei Destillation des rohen Oels mit Kalilauge übergeht. Es ist wasserhell, leichter als Wasser, riecht der salicyligen Säure ähnlich, erstarrt theilweise in der Kälte.

Olibanumöl (Stenhouse, Ann. 35, 306). — Gepulverter Weihrauch (Gummiharz von Boswelia floribunda Royle und serrata) wird mit Wasser destillirt. — Dem Terpentinöl ähnlich riechendes, wasserhelles Oel, von 0,86 spec. Gew. und bei 162^0 siedend. Es ist sauerstoffhaltig.

Meisterwurzöl (Wackenroder, Brandes' Archiv 37, 341. Hirzel, Journ. f. prakt. Chem. 46, 292). — Die Wurzel von Imperatoria obstruthium wird mit Wasser destillirt. — Wasserhelles, dünnflüssiges, gewürzhaft riechendes Oel, das zwischen 170^0 und 220^0 siedet, sauerstoffhaltig ist und mit Phosphorsäureanhydrid destillirt ein nach Rosmarin riechendes Oel, $C_{10}H_{16}$, liefert.

Muscatnussöl (Bley, Buchn. Repert. 48, 94. Mulder, Ann. 31, 71). — Muscatnüsse (Samen von Myristica aromatica) werden zerstossen und mit Wasser destillirt. — Wasserhelles, dünnflüssiges, nach Muscatnüssen riechendes Oel von 0,92 bis 0,94 spec. Gew. Es setzt sich aus ihm der Muscatcampher (Myristicin) $C_{10}H_{20}O_3$ (?) ab, der aus kochendem Wasser in langen, sehr dünnen Tafeln anschiesst, wie das Oel riecht, über 100^0 schmilzt und in noch höherer Temperatur sublimirt, sich leicht in Weingeist und Aether und in 19 Th. kochendem Wasser löst, Salzsäuregas absorbirt und dabei zu einer durchsichtigen Masse zerfliesst.

Basilicumcampher, $C_{10}H_{22}O_3$ (Bonastre, Journ. de Pharm. 17, 647. Dumas und Peligot, Ann. 14, 75). — Das bei der Destillation des Basilicumkrauts (Ocymum basilicum) mit Wasser übergehende Oel verwandelt sich beim Aufbewahren fast vollständig in diesen Campher, der aus Wasser oder Weingeist in Tetraedern oder vierseitigen Säulen krystallisirt, sich leicht in heis-

sem, wenig in kaltem Wasser, vollständig in heissem Weingeist und kaum in 6 Th. Aether löst; er ist isomerisch oder identisch mit Terpin.

Campher aus Iris florentina, $C_8H_{16}O_2$ (Vogel, Journ. de Pharm. 1, 483. Dumas, Ann. 15, 158). — Schwimmt auf dem mit der Iriswurzel destillirten Wasser und besteht aus perlglänzenden Schuppen, die mit Weingeist eine nach Veilchen riechende Lösung geben.

Oel von Martricaria Parthenium (Dessaignes und Chautard, Ann. 68, 342). — Es wird aus der blühenden Pflanze bei Destillation mit Wasser erhalten, siedet zwischen 165° bis 220° und scheint ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffs mit Campher und einem noch sauerstoffhaltigeren Oele; der beim Stehen sich abscheidende Campher ist der linksdrehende (Matricaria-) Campher (§. 515).

Porschöl und Porschcampher (Grassmann, Buchn. Repert. 38, 53. Buchner, Centralbl. 1856, 400. Willigk, Ann. 84, 365). — Das blühende Kraut und die Blätter von Ledum palustre werden mit Wasser destillirt, wobei der Campher in einem Kohlenwasserstoff ($C_{10}H_{16}$?) gelöst übergeht. — Der bald herauskrystallisirende Campher wird abgepresst und aus Aether umkrystallisirt. Er bildet farblose, feine Säulen, riecht schwach nach dem Kraut, schmilzt in gelinder Wärme, sublimirt in höherer Temperatur, löst sich leicht in Weingeist und Aether, kaum in Wasser.

Fermentöle. — Bei der Gährung vieler Pflanzen treten eigenthümliche, von den ursprünglich in den Pflanzen vorkommenden verschiedene, flüchtige Oele auf, die man Fermentöle genannt hat. Sie gehen bei der Destillation der gegohrenen Masse mit Wasser über und werden von der Oberfläche des wässrigen Destillats abgehoben, oder auch durch Schütteln des Destillats mit Aether und Verdunsten der abgehobenen ätherischen Lösung gewonnen; sie besitzen einen eigenthümlichen Geruch, sind leicht löslich in Weingeist und Aether und meistens auch löslicher in Wasser als die gewöhnlichen flüchtigen Oele. Die Eigenschaften sind noch sehr wenig bekannt, die Zusammensetzung ist noch bei keinem einzigen ermittelt. Dargestellt sind sie von Buchner (aus Erythraea Centaurium), Bley (Brandes' Archiv, aus Chaerophyllum sylvestre, Chelidonium majus, Echium vulgare, Erica vulgaris, Tussilago farfara, Marrubium vulgare, Achillea Millefolium, Plantagoarten, Quercus robur, Salix pentandra, Salvia pratensis, Trifolium fibrinum, Urtica urens, Vitis unifera) und Landerer (aus Conium maculatum).

Alphabetisches Verzeichniss nicht genauer untersuchter flüchtiger Oele (vergl. Gmelin's Handbuch Band 7).

Flüchtiges Oel oder Campher aus

1) den Blüthen von Acacia alba (Acacienöl);
2) Alyxia Reinwardtii (Alyxiencampher);
3) Teucrium Marum (Amberkrautcampher);
4) der Wurzel von Angelica sativa (Angelicaöl);
5) der Rinde von Galipea officinalis (Angusturaöl);
6) dem Harz von Hymenaea Courbaril (Animeöl);
7) der Wurzel von Asarum europaeum (Asarumöl);
8) der Wurzel von Artemisia vulgaris (Beifussöl);
9) dem Kraut von Mercurialis annua (Bingelkrautöl);
10) den Blättern von Betula alba (Birkenblätteröl);
11) dem Harze von Xanthorrhoea hastilis (Oel aus Xanthorrhoea hastilis);
12) den Blüthen von Buphthalmum maritimum (Campher aus Buphthalmum maritimum);
13) den Samen von Elettaria Cardamomum (Cardamomenöl);
14) der Rinde von Croton Elateria (Cascarillöl);
15) der Rinde von Cinnamomum Culilawan (Culilawanöl);
16) der Wurzel von Curcuma longa (Curcumaöl);
17) den Wurzeln der Georgina (Dahliaöl);

18) dem blühenden Kraut von Origanum vulgare (Dostenöl);
19) dem blühenden Kraut von Achillea nobilis (Edelschafgarbenöl);
20) den Früchten von Quercus robur und pedunculata (Eichelnöl);
21) dem Kraut von Cannabis sativa (Hanföl);
22) den Blüthen von Sambucus nigra (Fliederblüthenöl);
23) den Blättern von Myrica Gale (Gagelöl);
24) der Wurzel von Alpinia Galanga (Galgantöl);
25) dem Balsam von Hedwigia balsamifera oder Burrera balsamifera (Hedwigiaöl);
26) den Himbeeren (Himbeerencampher);
27) dem Kraut von Hyssopus officinalis (Hyssopöl);
28) den Blüthen von Philadelphus coronarius (unächtes Jasminöl und Jasmincampher);
29) den Wurzelknollen von Zingiber officinale (Ingweröl);
30) den Blüthen von Narcissus Jonquilla (Jonquillenöl und Jonquillencampher);
31) der Wurzel von Acorus Calmus (Kalmusöl);
32) den Samen von Tropaeolum majus (Kapuzinerkressenöl);
33) dem Balsam von Lançon;
34) den Blüthen von Tilia europaea (Lindenblüthenöl);
35) den Blüthen von Convallaria Majalis (Maiblumencampher);
36) der Rinde von Cinnamomum Kiamis (Massopöl nnd Massopcampher);
37) den Blättern von Piper asperifolium (Maticöl);
38) dem Balsam von Balsamodendron gileadense (Meccabalsamöl);
39) der Zwiebel von Scillus maritimus (Meerzwiebelöl);
40) dem blühenden Kraut von Melissa officinalis (Melissenöl);
41) dem Kraut von Mentha viridis (Oel der grünen Minze);
42) den Wurzeln von Daucus Carota (Mohrrübenöl);
43) dem Arillus der Muscatnüsse, Myristica aromatica (Muscatblüthöl);
44) den Blättern, Blüthen und frischen Früchten von Myrtus communis (Myrthenöl);
45) der Wurzel von Geum urbanum (Nelkenwurzöl);
46) dem Andropogon Ivarancusa (Ostindisches Grasöl);
47) den Knospen von Populus nigra (Pappelknospenöl);
48) den Blüthen und Blättern von Pelargonium odoratissimum, P. roseum und P. capitatum (Pelargonöl);
49) der Wurzel von Pimpinella saxifraga und nigra (Pimpinellöl);
50) dem Kraut von Thymus Serpyllum (Quendelöl);
51) dem Kraut und den Blüthen von Tanacetum vulgare (Rainfarrenöl);
52) den Blüthen von Reseda odorata (Resedaöl);
53) dem Holz der Wurzel und des Stammes von Convolvulus scoparius (Rosenholzöl);
54) den Blüthennarben von Crocus sativus (Safranöl);
55) der ganzen Pflanze Achillea millefolium (Schafgarbenöl);
56) der Wurzel von Aristolochia Serpentaria (Schlangenwurzelöl);
57) dem Samen von Nigella sativa (Schwarzkümmelöl);
58) dem Samen und Kraut von Apium graveolens (Sellerieöl);
59) den Blüthen von Syringa vulgaris (Syringaöl);
60) den trocknen Blättern der Theaarten (Theeöl);
61) dem Kraut von Chenopodium ambrosioides (mexicanisches Traubenkrautöl);
62) der Wurzel eines in Indien wachsenden Grases (Vitiveriaöl);
63) der Parmelia parietina (Wandflechtenöl);
64) dem Samen von Phellandrium aquaticum (Wasserfenchelöl);
65) dem Kraut von Lycopus europaeus (Wolfsfussöl);
66) den Blüthen und der Wurzel von Arnica montana (Wolverleiöl);
67) den Knollen von Curcuma Zerubet (Zitterwurzelöl).

Harze.

§. 536. Durch Sauerstoffaufnahme verwandeln sich viele flüchtige Oele in mehr oder weniger feste Verbindungen und scheinen eine ähn-

liche Umwandlung schon in den Pflanzen erleiden zu können; diese Producte nennt man Harze oder wenn sie noch gemengt mit den flüchtigen Oelen sind Balsame; ist ihnen noch Gummi oder Pflanzenschleim beigemengt, so heissen sie Gummiharze und hinsichtlich ihrer Consistenz hat man sie in Hartharze und Weichharze getheilt. — Vom beigemengten flüchtigen Oele können die Harze durch Destillation mit Wasser, vom Gummi und Pflanzenschleim durch Auflösen in Weingeist getrennt werden.

Die Harze sind in der Regel durchsichtig oder durchscheinend und amorph, können zuweilen krystallisirt erhalten werden, sind immer unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Weingeist und meistens auch in Aether, den flüchtigen und fetten Oelen; sie sind Nichtleiter der Elektricität und werden beim Reiben negativ elektrisch; sie erweichen in siedendem Wasser, schmelzen beim Erhitzen und zersetzen sich in höherer Temperatur. Einige liefern dabei Umbelliferon (§. 355). — Die Harze sind Gemenge, welche sich durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln nur unvollkommen zerlegen lassen.

Viele Harze zeigen in weingeistiger Lösung keine Reaction auf Lackmus, andere dagegen reagiren deutlich sauer, lösen sich in den Alkalien und besitzen überhaupt die Eigenschaften schwacher Säuren. Die Verbindungen mit den Alkalimetallen werden Harzseifen genannt, ihre Lösungen schäumen wie Seifenwasser, Kochsalz scheidet jedoch Nichts aus ihnen ab und beim Abdampfen nehmen sie keine leimartige Beschaffenheit an.

Die Auflösungen vieler Harze in Alkohol, Terpentinöl oder trocknenden fetten Oelen machen die Firnisse aus.

Eine grosse Anzahl Harze ist von Johnston (Ann. 44, 328) analysirt und untersucht.

§. 537. Terpentin. Aus den Einschnitten, welche in die Rinde mehrerer Nadelhölzer gemacht werden, fliesst der Terpentin als honigdicker Saft. Man unterscheidet im Handel mehrere Arten: Gemeiner Terpentin, von Pinus sylvestris und P. abies, ist zähe, undurchsichtig und besitzt keinen starken Geruch; venetianischer Terpentin, von Pinus larix, ist klar, durchsichtig, fast farblos; Strassburger Terpentin, von Abies pectinata, ist blassgelb, durchsichtig, ziemlich dünnflüssig und riecht angenehm; französischer Terpentin, Terpentin von Bordeaux, von Pinus maritima; cyprischer Terpentin, von Pistacia terebintus, ist trübe, fast undurchsichtig, sehr dick und riecht nach Fenchel. — Der Terpentin liefert bei der Destillation Terpentinöl und es bleibt ein fester Rückstand, Colophonium genannt; an der Luft erhärtet der freiwillig ausgeflossene Terpentin und kommt dann im Handel unter dem Namen weisses Harz vor. — In dem festen Theile des Terpentins, Colophonium, sind mehrere isomerische Säuren enthalten, die durch Oxydation unter Wasserabscheidung aus dem Terpentinöl entstanden zu sein scheinen:

$$2\,C_{10}H_{16} + 3\,O = C_{20}H_{30}O_2 + H_2O.$$

Terpentinöl. — Pimarsäure. Sylvinsäure. Pininsäure.

Von Unverdorben (Pogg. Ann. 8, 40 und 407; 11, 28 und 230 und 293; 14, 216), Laurent (Ann. 34, 272) und Siewert (Jahresber. 1859, 508) sind diese Säuren vorzüglich untersucht.

Pimarsäure (Laurent. Siewert l. c.). — Der aus den Einschnitten in Pinus maritima ausfliessende Terpentin, der an der Luft zu weissen Massen erhärtet und dann den Namen Galipot führt, liefert diese Säure. — Die vom flüssigen Terpentin befreiten Stücke werden gröblich zerkleinert mit einem Gemenge von 6 Th. Alkohol und 1 Th. Aether übergossen, worauf man mit einem Stabe umrührt und schnell abgiesst; der Rückstand wird noch zweimal auf gleiche Weise behandelt, darauf in kochendem Alkohol gelöst und die Lösung mehrere Tage stehen gelassen; die am Boden nach zwei bis drei Tagen sich absetzende Kruste wird mit kaltem Alkohol gewaschen und nochmals in kochendem Alkohol gelöst, aus welchem dann reine Pimarsäure krystallisirt. — Aus dem Colophonium desselben Terpentins erhält man sie durch Behandlung mit kaltem Alkohol nach dem Pulvern, und Umkrystallisiren des Ungelösten aus heissem Alkohol. — Die Pimarsäure besteht aus weissen, krystallinischen Krusten, löst sich in 13 Th. kaltem und 2 Th. kochendem Alkohol und die Lösung dreht die Polarisationsebene nach links, aber schwächer als die Sylvinsäure, löst sich auch leicht in Aether, nicht in Wasser. In einem Glasröhrchen erhitzt schmilzt sie bei 155° und nach dem Erstarren wieder bei derselben Temperatur, wenn sie nicht über den Schmelzpunkt erhitzt wurde; in grösseren Mengen sickert sie bei 120° zusammen, ist bei 158° eine klare Flüssigkeit, beginnt bei 170° (unverändert nach Siewert) zu sublimiren und scheint bei 182° zu sieden; die geschmolzene Pimarsäure erstarrt erst allmälig beim Abkühlen. Wird die geschmolzen gewesene Säure zerrieben und mit dem gleichen Gewicht kalten Alkohols übergossen, so löst sie sich rasch auf, scheidet aber nach einigen Minuten Krystalle ab, auch wenn noch das drei- bis vierfache Gewicht Alkohol hinzugefügt wird. — Bei der Destillation im Vacuum verwandelt sich die Pimarsäure in Sylvinsäure nach Laurent. Ihr spec. Gew. bei 18° ist 1,1047. — Mit den Alkalien bildet die Pimarsäure in Alkohol lösliche Salze, deren alkoholische Lösungen in den alkoholischen Lösungen von Chlorcalcium und Chlormagnesium erst nach Zusatz von Ammoniak Niederschläge hervorbringen und beim Vermischen mit den kochenden alkoholischen Lösungen von essigsaurem Kupfer, Blei und Silber nach einiger Zeit nicht krystallinische Salze abscheiden. Das Bleisalz, $C_{20}H_{29}PbO_2$, ist weiss und schmilzt beim Erwärmen wie ein Harz.

Pininsäure (Unverdorben l. c.). — Colophonium wird mit kaltem Weingeist ausgezogen, der Auszug mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kupfer vermischt und aus dem Niederschlage mit einer Säure die Pininsäure abgeschieden. — Sie ist amorph, gleicht dem Colophonium, ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich in höherer Temperatur. — Das Kalium- und Natriumsalz der Pininsäure sind amorph und in Wasser und Alkohol löslich; die meisten Metallsalze fällen die Lösung des Kaliumsalzes amorph, die Niederschläge sind meistens löslich in Aether, unlöslich

in Weingeist und können deshalb durch Fällen der ätherischen Lösung mit Weingeist rein erhalten werden. Bleizucker bringt in der alkoholischen Lösung der Pininsäure einen weissen Niederschlag, $C_{20}H_{29}PbO_2$, hervor, der nicht in Weingeist, wenig in Aether löslich ist.

Sylvinsäure (Unverdorben. Laurent. Siewert l. c.). — Mit 63procentigem Alkohol ausgezogenes Colophonium wird in möglichst wenig 91procentigem Alkohol in der Siedhitze gelöst und die Lösung durch Verdunsten und Abkühlen möglichst schnell zur Krystallisation gebracht. — Nach Laurent soll die Pimarsäure bei Destillation geringerer Mengen im Vacuum in Sylvinsäure übergehen, nach Siewert destillirt dagegen die Pimarsäure unverändert. — Grosse, büschelförmig vereinigte rhombische Säulen, die Glasglanz besitzen, sehr spröde sind, sich in 10 Th. kaltem und $^4/_5$ Th. kochendem Alkohol lösen und deren Lösung die Polarisationsebene nach links dreht; auch in Aether, Terpentinöl und concentrirter Essigsäure ist sie löslich. In einem Glasröhrchen erhitzt schmilzt die Sylvinsäure bei 162° und wenn nicht über den Schmelzpunkt erhitzt wurde, schmilzt die erstarrte Säure wieder bei derselben Temperatur; in einer Retorte erhitzt beginnt sie bei 150° zu schmelzen, bildet bei 168° eine klare, bewegliche Flüssigkeit, die bei 120° dickflüssig, bei 110° zähe wird und amorph erstarrt, dann wieder erhitzt schon bei 135° anfängt flüssig zu werden und bei 155° leicht beweglich ist; bei 170° liefert sie ein Sublimat und bei 238° bis 240° siedet sie unter theilweiser Zersetzung. Nach dem Schmelzen löst sich die Sylvinsäure in dem gleichen Gewicht Alkohol, krystallisirt aber nach einigen Secunden wieder heraus. Das spec. Gewicht der Sylvinsäure ist bei 18° = 1,1011. — Die alkoholische Lösung absorbirt an der Luft Sauerstoff und beim Verdunsten bleibt eine amorphe, klebrige, schon bei 100° schmelzende Masse (Oxysylvinsäure. Rose, Ann. 40, 312).

Sylvinsaures Kalium, $C_{20}H_{29}KO_2$, wird durch Kochen einer Lösung von 1 Th. Sylvinsäure in 6 Th. absolutem Alkohol mit kohlensaurem Kalium in feinen weissen Nadeln erhalten. Wird eine heisse alkoholische Kalilösung mit Sylvinsäure bis zum Aufhören der alkalischen Reaction versetzt, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von $C_{20}H_{29}KO_2, 3C_{20}H_{30}O_2$; kochendes Wasser zerlegt dieses saure Salz in Sylvinsäure und das neutrale Salz. — Das Calciumsalz wird durch Fällung des Kaliumsalzes mit Chlorcalcium erhalten und besteht aus krystallinischen Körnern. — Das Bleisalz, $C_{20}H_{29}PbO_2$, scheidet sich allmälig in langen, feinen Nadeln ab, wenn verdünnte alkoholische Lösungen von Sylvinsäure und Bleizucker vermischt werden. — Das Silbersalz, $C_{20}H_{29}AgO_2$, fällt auf Zusatz von Ammoniak zu einem Gemisch weingeistiger Lösungen von Sylvinsäure und salpetersaurem Silber; es ist weiss, nicht krystallinisch und löslich in Ammoniak und Weingeist.

Kocht man die vorhin beschriebenen Säuren oder Colophonium mit Salpetersäure, so entstehen Terebinsäure und ein an der Oberfläche sich abscheidendes gelbes, harziges Product, das nach dem Auskochen mit Wasser die Azomarsäure (Laurent l. c.) darstellt. Sie ist amorph, leicht löslich in Alkohol und Aether, enthält Stickstoff, reagirt sauer und bildet mit den Metallen Salze.

Bei trockner Destillation des Colophoniums entweichen gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe, Naphtalin, Metanaphtalin und andere Producte; das bei erster Einwirkung der Hitze entstehende leichtflüssige Liquidum wird Harzessenz, das bei höherer Temperatur sich bil-

dende, dickflüssige Harzöl genannt; ein 24 Stunden mit kaustischem Kalk im Wasserbade erwärmtes Harzöl zeigte die Zusammensetzung $C_{20}H_{28}O$ (Schiel). Wird das flüssige Destillat der fractionirten Destillation unterworfen, so können daraus Toluol (§. 419), Cumol oder ein isomerisches Product, Retinyl genannt (§. 421), und Retinol, $C_{32}H_{32}$ (?), abgeschieden werden. — Das Retinol ist ein geruchloses Oel von 0,9 spec. Gew., siedet etwa bei 238°, besitzt die Dampfdichte 7,11, wird von Alkalien nicht angegriffen, von heisser Salpetersäure in ein öliges Liquidum und von Chlor in der Wärme unter Salzsäureentwickelung in ein dickes Product verwandelt (Pelletier und Walter, Ann. 28, 297). Nach Deville (Ann. 37, 163) treten bei rasch ausgeführter trockner Destillation des Colophoniums Colophen und Tereben (§. 526), letzteres auch nach Schiel (Ann. 115, 98), auf.

Nach Frémy (Ann. 15, 284) ist unter den Producten der Destillation des Colophoniums (1 Th.) mit gelöschtem Kalk (8 Th.) eine bei 78° siedende, farblose, dünnflüssige, in Alkohol lösliche, in Wasser unlösliche, brennend schmeckende Flüssigkeit, $C_{11}H_{18}O$ (?), zusammengesetzt; er nannte sie Resinon.

Nach Schiel (Ann. 115, 97) kommt ein Product von gleicher Zusammensetzung in der Harzessenz vor; er nannte es Colophon und beschreibt es als ein farbloses, leicht bewegliches, das Licht stark brechendes Liquidum von 0,84 spec. Gew. bei 14° und bei 97° siedend. Mit concentrirter Schwefelsäure mischt es sich unter Erwärmen zu einer braunen Flüssigkeit, aus der Wasser ein nach Thymian riechendes Oel abscheidet, Salzsäure bewirkt eine ähnliche Umwandlung, Salpetersäure bildet ein braunes harziges Product, Kalium gesteht damit unter Gasentwickelung zu einer braunen, später gelb werdenden Masse.

§. 538. Copaivabalsam. Er fliesst aus Einschnitten, die man in mehrere zur Gattung Copaifera gehörende, in Amerika wachsende Bäume macht. Aus Brasilien wird ein sehr flüssiger, gelber Copaivabalsam eingeführt, der unangenehm riecht, scharf und bitter schmeckt; der aus Cayenne kommende ist dickflüssiger und riecht angenehmer; eine dritte von Columbien stammende Sorte scheidet beim Aufbewahren eine krystallinische Substanz ab.

Der Copaivabalsam besteht aus einem flüchtigen Oel, welches durch Destillation mit Wasser entfernt werden kann, und einer krystallisirten und einer amorphen Substanz, welche saure Eigenschaften besitzen. — Das krystallisirte Harz, die Copaivasäure, $C_{20}H_{30}O_2$, ist von Schweitzer (Pogg. Ann. 17, 487; 21, 172), Rose (Ann. 13, 177), Hess (Ann. 29, 140) untersucht. — Das vom flüchtigen Oele befreite Harz wird in wässrigem Ammoniak gelöst, die nach einiger Zeit abgeschiedene Krystallisation mit Aether gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt. — Die Copaivasäure schiesst in farblosen, rhombischen Krystallen an, löst sich leicht in Aether, heissem Weingeist, den flüchtigen und fetten Oelen, reagirt sauer und bildet mit den Metallen Salze. — Die weingeistige Lösung wird nicht von den weingeistigen Lösungen der Alkalien gefällt; weingeistige Chlorcalciumlösung bringt nach Zusatz von Wasser und Ammoniak einen

Niederschlag, $C_{20}H_{29}CaO_2$, weingeistige Bleizuckerlösung einen weissen, schmelzbaren Niederschlag, $C_{20}H_{29}PbO_2$, und weingeistige Silberlösung nach Zusatz von wenig Ammoniak einen krystallinischen, im überschüssigen Ammoniak löslichen Niederschlag, $C_{20}H_{29}AgO_2$, hervor.

Rose veröffentlichte später (Ann. 40, 310) Analysen der Copaivasäure, welche zur Formel $C_{22}H_{34}O_2$ führen.

Fehling (Ann. 40, 110) untersuchte den krystallinischen Absatz, der sich in Parabalsam gebildet hatte und der nach dem Abpressen zwischen Papier sich aus der alkoholischen Lösung bei freiwilligem Verdunsten in schönen rhombischen Säulen absetzte; in Aether waren sie noch leichter löslich als in Alkohol, die Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{20}H_{28}O_3$. Gegen Alkalien und Metallsalze zeigten sie dasselbe Verhalten wie die Copaivasäure: Die Bleiverbindung war $C_{20}H_{27}PbO_3$, die Silberverbindung $C_{20}H_{27}AgO_3$ zusammengesetzt. — Beim Abdampfen der Lösung des unreinen Harzes in Aetherweingeist unter fortwährendem Umrühren schied sich ein weisses, amorphes Pulver, $C_{20}H_{28}O_3 + H_2O$, ab.

Noch eine andere Sorte von aus Brasilien stammendem Copaivabalsam wurde von Posselt (Ann. 69, 67) beschrieben. Sie enthält 82 Proc. flüchtiges Oel (Para-Copaivaöl) und 18 Proc. nicht sauren und nicht krystallisirbaren Harzes, welches durch Alkohol in zwei verschiedene Harze zerlegt werden kann: 1) Das in Alkohol lösliche Harz ist hellgelb, leicht zerreiblich, erweicht in gelinder Wärme und zersetzt sich in etwas höherer Temperatur; in Aether und Steinöl ist es leicht, in Alkalien nicht auflöslich (Zusammensetzung: $C = 60,0$, $H = 8,3$, $O = 31,7$). 2) Das in Alkohol unlösliche Harz gleicht im Aussehen dem vorigen, löst sich leicht in Aether und Steinöl, nicht in Alkalien und ist schwierig schmelzbar (Zusammensetzung: $C = 82,0$, $H = 10,5$, $O = 7,5$).

§. 539. Copal. — Er stammt von verschiedenen Bäumen der Gattung Hymenaea und wird vorzüglich aus Ostindien, China, Manilla, Madagascar und Brasilien eingeführt. Er besteht aus hellgelben, durchscheinenden, sehr harten Stücken, ist ohne Geruch und Geschmack und besitzt muschligen Bruch und das spec. Gew. 1,045 bis 1,139. Beim Erhitzen wird er weich, schmilzt darauf und liefert in Retorten erhitzt ein dunkel gefärbtes Oel, welches aus einem Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, einigen sauerstoffhaltigen Oelen, einer Säure und theerartigen Producten besteht, während (bei nicht zu starkem Erhitzen) ein Rückstand bleibt, der nach dem Erkalten zu einem dunkelbraunen spröden Harze erstarrt und in Leinöl gelöst den Copalfirniss bildet. — In absolutem Alkohol ist der Copal wenig löslich, er wird aber leichter löslich, wenn man ihn gepulvert an der Luft liegen lässt, wobei Sauerstoffaufnahme stattfindet; in Aether bläht er sich erst auf und löst sich dann; die aufgeblähte Masse ist auch in Alkohol leicht löslich; Terpentinöl und andere flüchtige Oele lösen ihn ebenfalls. Die Auflösung in Weingeist oder Terpentinöl kann durch Erhitzen mit diesen Flüssigkeiten über den Siedepunkt (in hermetisch verschlosenen Gefässen) sehr befördert werden. Beim Kochen mit Ammoniak oder Kalilauge bilden sich Verbindungen des Copals mit den Alkalien, die in dem überschüssigen Alkali unlöslich, in reinem Wasser löslich sind. Nach Filhol (Ann. 44, 323) ist die Zusammensetzung des Copals im Mittel $C = 80,2$, $H = 10,0$, $O = 9,8$; sehr nahe liegende Zahlen fand Schibler (Ann. 113, 339). Nach Filhol besteht der Copal aus verschiedenen Harzen, die sich durch ihren Schmelzpunkt, Verhalten gegen Lösungsmittel und Löslichkeit der Salze unterscheiden.

Ein weisser Copal (auch Courbarilharz genannt) kommt aus Brasilien. Er ist wasserhell, glasartig, riecht schwach und angenehm, wird beim Erwärmen weich und lässt sich in dünne Fäden ziehen, löst sich vollständig in kaltem Terpentinöl, kaum in absolutem Alkohol und besitzt (nach Filhol) die Zusammensetzung $C = 85,3$, $H = 11,5$, $O = 3,2$.

Das bei trockner Destillation des Copals auftretende Oel (Schibler l. c.) liefert bei fractionirter Destillation unter 260° ein Product, das durch wiederholte Destillationen und Schütteln mit festem Aetzkali in ein bei 160° bis 165° siedendes Oel, $C_{10}H_{16}$, und ein höher siedendes, sauerstoffhaltiges Oel zerlegt werden kann. Letzteres ist noch nicht rein dargestellt; der zwischen 215° bis 260° siedende Antheil hatte die Zusammensetzung $C = 74,2$, $H = 10,2$, $O = 15,6$, lässt bei jedesmaliger Destillation einen geringen Rückstand, ist dickflüssig, von 0,965 spec. Gew. bei 10° und löst sich leicht in Weingeist und Aether. Durch Schütteln mit Wasser wird dem rohen Copalöl eine Säure entzogen, die zu krystallisiren scheint.

Dammarharz (Thomson, Ann. 47, 351). — Es schwitzt aus einem auf Neu-Seeland wachsenden Baum, Dammara australis, und besteht aus grossen, weissen oder bernsteingelben Stücken, die glänzenden Bruch besitzen und beim Erhitzen terpentinartig riechen. Kochender Alkohol zerlegt es in sich lösende Dammarsäure und ungelöst bleibendes neutrales Harz, Dammaran.

Die Dammarsäure ($C_{20}H_{30}O_4$?) scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten der alkoholischen Lösung in krystallinischen Körnern ab und giebt in weingeistiger Lösung mit einer ebenfalls weingeistigen Lösung von salpetersaurem Silber nach Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag, der 14,6 Proc. Silber enthält.

Das Dammaran ($C_{20}H_{30}O_3$?) ist unlöslich in verdünntem Weingeist, löslich in absolutem Weingeist und Terpentinöl; beim Erhitzen an der Luft absorbirt es Sauerstoff.

Das Dammarharz liefert bei der Destillation für sich oder mit Kalk flüchtige Oele, die leichter als Wasser sind (Dammarol und Dammaron).

Ein anderes aus Ostindien von Pinus Dammara herrührendes Dammarharz hat Schrötter (Pogg. Ann. 59, 70) beschrieben.

Arbol-a-brea-Harz (Maujean, Journ. de Pharm. 9, 45. Bonastre, ibid. 10, 199. Dumas, Journ. de Chim. méd. 1835, 309. Baup, Ann. 80, 312). — Es stammt von einem auf den Philippinen wachsenden Baum, wahrscheinlich Canarium album, ist weich, riecht stark und angenehm, löst sich nur zum Theil in kaltem Alkohol leicht, während das Uebrige von kochendem Alkohol gelöst wird und sich daraus in Krystallen absetzt. Das Harz soll (nach Baup) vier verschiedene krystallisirbare Substanzen enthalten.

1. Amyrin (identisch mit krystallisirtem Elemiharz?). — Schwer löslich in kaltem Weingeist, leicht löslich in Aether und kochendem absolutem Alkohol; es krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln und schmilzt bei 174°.

2. Breïn. — Bei langsamer Ausscheidung aus einer weingeistigen Lösung krystallisirt es in durchscheinenden Prismen, bei rascher in nadelförmigen Krystallen, ist leicht löslich in Aether, wenig in gewöhnlichem, mehr in absolutem Weingeist und schmilzt bei 187°.

3. Bryoïdin. — Aus Wasser krystallisirt es in seideglänzenden Nadeln, löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Weingeist, Aether und Terpentinöl, reagirt neutral, scheidet sich aus der Lösung in Alkalien oder Essigsäure wieder unverändert ab, schmeckt bitter und beissend, schmilzt bei 135°, erstarrt beim Erkalten plötzlich zu einer warzigen Masse und verflüchtigt sich schon bei einer unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur. Die wässrige Lösung giebt mit essigsaurem Blei einen Niederschlag.

4. Breïdin. — Durchsichtig rhombische Prismen, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Alkohol, weniger in Aether löslich. Bei schwachem Erwärmen werden die Krystalle undurchsichtig, schmelzen etwas über 100° und sublimiren ohne Rückstand.

Elemiharz. — Es wird in Ostindien, Brasilien und Mexico aus Amyris elemifera und A. ceylonica gewonnen, in deren Rinde man Einschnitte macht. Das Harz ist gelblichweiss, matt, spröde, besitzt terpentinartigen Geruch, giebt bei der Destillation mit Wasser das Elemiöl und wird durch kalten Alkohol in leicht lösliches, amorphes und darin unlösliches, aus kochendem Alkohol krystallisirendes Harz zerlegt.

Krystallisirtes Elemiharz, $C_{20}H_{32}O$ (Rose, Ann. 13, 192; 32, 297; 40, 307. Hess, Ann. 29, 136. Johnston). — Weisse Krystalle, vollkommen löslich in kochendem Alkohol und ohne Reaction auf Lackmus. Die weingeistige Lösung wird nicht von weingeistigem Kali getrübt und nicht von den weingeistigen Lösungen des salpetersauren Silbers oder essigsauren Bleies gefällt. — Bei der trocknen Destillation geht zuerst ein angenehm riechender bräunlicher Balsam, dann ein weniger angenehm riechender über und es bleibt nur wenig Kohle zurück.

Amorphes Elemiharz (Johnston l. c.) ist $C_{20}H_{30}O_2$ zusammengesetzt.

Nach Baup (Ann. 80, 312) kommt im Elemiharz eine krystallisirte Verbindung, Amyrin, vor, die auch im Harz von Arbol-a-brea enthalten ist (siehe dieses); ferner ein in dünnen, sechsseitigen Prismen krystallisirendes Product, Elemin, das bei 200° schmilzt, in 20 Th. kaltem Weingeist, nicht in Wasser löslich ist und neutral reagirt.

Euphorbiumharz. — Es stammt von mehreren im Innern Afrikas wachsenden Sträuchern, Euphorbia officinalis, E. antiquorum, E. canariensis, und besteht aus gelblichen, durchscheinenden, leicht zerreiblichen Körnern, die geruchlos und im ersten Augenblick geschmacklos sind, gleich darauf aber scharf und brennend schmecken; auf die Haut gebracht zieht das Harz Blasen. Nach Rose (Ann. 13, 194; 40, 309) und Johnston besteht das Euphorbiumharz aus mehreren Substanzen.

1. Krystallisirtes Harz. — Das Euphorbiumharz wird mit kaltem Weingeist ausgezogen, der Rückstand in kochendem Weingeist gelöst, woraus sich warzenförmige Krystalle absetzen, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren gelblich gefärbt sind. Die alkoholische Lösung reagirt nicht sauer und giebt mit alkoholischen Lösungen von Kali, essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber keinen Niederschlag. Bei anhaltendem Kochen der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten Nichts ab und beim Verdunsten bleibt eine terpentinartige, nicht krystallinische Masse. Die Zusammensetzung ist: $C = 80{,}5$, $H = 11{,}3$, $O = 8{,}2$.

2. Amorphes Harz. — Es ist leichter löslich in Alkohol, als das vorhergehende und scheint nach der Formel $C_{20}H_{30}O_3$ zusammengesetzt.

Birkenharz, Betulin, $C_{20}H_{32}O_2$ (?) (Lowitz 1788. Crell's Ann. 2, 312. Hünefeld, Journ. f. prakt. Chem. 7, 54. Hess, Ann. 29, 135). — Die Birkenrinde (von Betula alba) wird getrocknet, zerschnitten, mit Wasser ausgekocht, wieder getrocknet und mit kochendem Weingeist ausgezogen; der Auszug setzt beim Erkalten Betulin ab, das aus Aether umkrystallisirt wird. — Kleine krystallinische Warzen, die bei etwa 200° schmelzen und dabei nach erhitzter Birkenrinde riechen, im Luftstrome verflüchtigt werden können, unlöslich in Wasser und den Alkalien, wenig löslich in Weingeist und Essigsäure, leicht löslich in Aether und Terpentinöl sind.

Bdellium (Pelletier, Bullet. de Pharm. 4, 241. Johnston). — Das aus Afrika kommende stammt von Balsamodendron africanum und bildet durchscheinende, röthliche Thränen, die schwach riechen und bitter schmecken; das aus Indien eingeführte scheint von Amyris commiphora abzustammen, bildet schwarze Massen, die stark riechen und scharf und bitter schmecken. Das in Weingeist lösliche Harz nähert sich in der Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{30}O_2$.

Gardenin (Stenhouse, Ann. 98, 316). — Das sogenannte Gummi von Gardenia lucida scheidet aus seiner Auflösung in starkem Weingeist goldgelbe

Krystalle ab, die Gardenin genannt sind und sich wahrscheinlich den indifferenten Harzen anschliessen. Es ist in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich, löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit rother Färbung und wird durch Wasser anscheinend unverändert wieder gefällt; beim Kochen mit Salpetersäure verwandelt es sich in Pikrinsäure.

Harz von Xanthorrhoea hastilis (Johnston. Stenhouse, Ann. 57, 84). — Es fliesst aus der Rinde des in Neuholland häufig vorkommenden Baumes, bildet spröde, gelbe Stücke, von schwach adstringirendem Geschmack und angenehm balsamischem Geruch, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und liefert bei der Destillation ein Oel, welches Phenylalkohol, Benzoesäure und Zimmtsäure enthält. In Alkalien ist es löslich, Säuren fällen eine dunkle, brüchige Masse und bei der Concentration der davon getrennten Flüssigkeit schiessen Benzoesäure und Zimmtsäure an; beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure tritt Bittermandelöl auf, mit Chlorkalk wird ein angenehm riechendes Oel erhalten, welches aus Zimmtsäure bei gleicher Behandlung entsteht, und beim Kochen mit Salpetersäure bildet sich Pikrinsäure in reichlicher Menge.

Masopin, $\mathrm{C}_{22}\mathrm{H}_{36}\mathrm{O}$ (?) (Genth, Ann. 46, 124). — Es soll von einem in Mexico wachsenden Baume abstammen und stellt eine derbe, matte Masse voller Blasenräume dar, wird zwischen den Fingern weich, riecht auffallend nach altem Käse und löst sich zum Theil in heissem Weingeist. Aus dieser Lösung scheiden sich krystallinische Flocken ab, die aus Aether in weissen, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisiren, leicht zu pulvern, geruchlos und geschmacklos sind, bei 155° schmelzen und dabei angenehm riechen, beim Erkalten zu einer glasigen Masse erstarren, die bei 70° wieder schmilzt und bei trockner Destillation ein braunes Oel liefert.

Benzoeharz (Frémy, Ann. 30, 340. v. d. Vliet, Ann. 34, 177. Mulder, Ann. 34, 185. Johnston. Kopp, Compt. rend. 19, 1269). — Es fliesst aus Einschnitten, welche in den Stamm und die Aeste des auf Java und Sumatra wachsenden Baumes Styrax benzoin gemacht werden, und kommt in den Handel in spröden Klumpen, die ein Aggregat von weissen, rothen und braunen Körnern sind; es riecht angenehm nach Vanille, schmilzt bei 95° unter Sublimation von Benzoesäure und ist löslich in Weingeist und Aether. — Es besteht aus Benzoesäure (zuweilen auch Zimmtsäure) und mehreren Harzen; beim Erhitzen sublimirt der grösste Theil der Benzoesäure, durch Kochen mit Kalk oder kohlensauren Alkalien kann sie vollständig extrahirt werden. — Beim Kochen des Benzoeharzes mit Soda soll die Benzoesäure und ein Harz in Lösung gehen, welche durch Kochen des durch Säuren hervorgebrachten Niederschlags mit Wasser (worin nur die Benzoesäure löslich ist) getrennt werden. Bei Behandlung des in Soda unlöslichen Harzes mit Aether geht ein αHarz in Lösung, während ein βHarz ungelöst bleibt (Unverdorben). — Nach v. d. Vliet ist das αHarz nur ein Gemenge von βHarz und γHarz und lässt sich durch anhaltende Digestion mit Sodalösung darin zerlegen. Diese Harze enthalten: $\mathrm{C} = 71$ bis 73; $\mathrm{H} = 6{,}9 - 8{,}6$. Die gemengten von Benzoesäure befreiten Harze geben bei der Destillation eine fette Substanz von Syrupconsistenz und ein Oel, zum Theil aus Phenylalkohol bestehend, in welchem noch Benzoesäure vertheilt ist. Bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure treten Bittermandelöl, Benzoesäure und Pikrinsäure auf. Concentrirte Schwefelsäure löst das Harz, von Wasser wird ein Theil gefällt, während eine Sulfosäure in Lösung bleibt.

Meccabalsam (Bonastre, Ann. 3, 147). — Er wird in Syrien und Aegypten aus einem Strauch Balsamodendron Gileadense gewonnen, ist flüssig, gelblich, riecht angenehm und enthält ein flüchtiges Oel, ein weiches, in Alkohol lösliches, und ein in kaltem Alkohol unlösliches Harz. Das flüchtige Oel ist farblos, riecht terpentinartig, aber dabei sehr angenehm. — Das in Alkohol lösliche Harz bleibt beim Verdunsten der Lösung ziemlich weich zurück, reagirt sauer und verbindet sich mit kaustischen Alkalien nur unvollkommen. — Das in kaltem Alkohol unlösliche Harz ist geruchlos und geschmacklos, wird in der Wärme weich, löst sich in kochendem Alkohol nur in geringer Menge und schei-

det sich daraus beim Erkalten in zähen Flocken ab; Aether löst es auch in der Kälte leicht. (Von Bonastre befindet sich ebendaselbst eine Beschreibung eines aus dem Alterthum stammenden Meccabalsams.)

Drachenblut (Herberger, Journ. de Pharm. 17, 225. Johnston. Boudault und Glénard, Ann. 48, 343; 53, 325). — Es stammt von Calamus Draco und kommt von Sumatra und Borneo gewöhnlich in Form braunrother, in Palmblätter gewickelter Stangen, seltener in grossen Stücken. Es ist braunroth, ohne Geruch und Geschmack, zerreiblich, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether und den fetten Oelen. Die weingeistige Lösung giebt mit mehreren Metallsalzen Niederschläge und der beim Verdunsten bleibende Rückstand besitzt eine der Formel $C_{20}H_{20}O_4$ sich nähernde Zusammensetzung. — Das Drachenblut schmilzt beim Erwärmen, liefert bis 210° Wasser, das etwas Benzoesäure und Aceton enthält, bläht sich in höherer Temperatur auf, giebt Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser und ein Oel, in welchem Benzoesäure, Toluol, Metastyrol und eine flüssige Verbindung, die mit Kali Benzoesäure liefert, nachgewiesen sind.

Ladanum (Pelletier, Bullet. de Pharm. 4, 502. Johnston). — Es schwitzt freiwillig aus Cistus creticus, einem auf Candia wachsenden Baum, ist dunkelbraun, weich, erhärtet allmälig, riecht angenehm und löst sich theilweise in Weingeist. Das Harz des Ladanums scheint nach der Formel $C_{20}H_{30}O_3$ zusammengesetzt.

Antiarharz (Pelletier und Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. 26, 57. Mulder, Ann. 28, 305). — Es macht den Hauptbestandtheil des Pfeilgiftes, Upas Antiar, von Java aus und stammt von Antiaris toxicaria. Aether oder kochender Alkohol ziehen es aus dem getrockneten Safte aus und scheiden es in weissen, geruchlosen Flocken wieder ab; es ist ohne Geruch, unlöslich in Wasser, reagirt nicht auf Lackmus, schmilzt bei 60° und ist innerlich genommen nicht giftig. Die gefundene Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{16}H_{24}O$.

Mastix (Johnston). — Es wird auf der Insel Chios durch Einschnitte in Pistacia Lentiscus gewonnen und besteht aus gelblichen, halb durchsichtigen Körnern, die zwischen den Zähnen erweichen, schwach aromatisch schmecken und auf glühende Kohlen geworfen stark und angenehm riechen. Der Mastix besteht aus einem in Weingeist leicht löslichen Harze ($C_{20}H_{30}O_2$?) und einem in demselben schwer löslichen Harze (Masticon) ($C_{20}H_{30}O$?).

Sandarach (Johnston). — Er soll von Juniperus communis, nach Anderen von Thuja articulata stammen und kommt in kleinen, blassgelben, durchscheinenden, spröden Körnern vor, die bitter schmecken, schwach terpentinartig riechen, leicht schmelzbar und vollständig löslich in Alkohol sind. — Das Sandarachharz soll aus drei verschiedenen sauren Harzen bestehen.

αHarz ($C_{20}H_{30}O_2$?). — Gelbes oder weisses Pulver, wenig löslich in Alkohol und schwer schmelzbar.

βHarz ($C_{20}H_{30}O_3$?). — Gelb, bei 100° erweichend und leicht löslich in kaltem Alkohol.

γHarz ($C_{20}H_{30}O_3$?). — Gelbes Pulver, löslich in kochendem Alkohol, schwer schmelzbar und sich dabei zersetzend.

Icicaharz (Scribe, Ann. 52, 405). — Es stammt von Bäumen der in Guyana sehr häufigen Gattung Icica und erscheint in kleinen, gelblichweissen, undurchsichtigen, zerreiblichen Körnern, die angenehm riechen, sich wenig in Alkohol, leichter in Terpentinöl lösen. Es besteht aus drei Harzen, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können: das aus der vollständigen Lösung in kochendem Alkohol zuerst sich Abscheidende ist Brean, das beim Abdampfen der Mutterlauge Herauskrystallisirende Icican und das aus der letzten Mutterlauge Gewonnene Colophan genannt.

1. Brean, $C_{20}H_{32}O$ (?). — Kleine, farblose, sternförmig vereinigte Nadeln, neutral, ohne Geschmack, fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in dem vierfachen Gewicht Aether, ist bei etwa 157° geschmolzen und bei 105° wieder

zu einer dem Bernstein ähnlichen Masse erstarrt. Bei der trocknen Destillation geht ein empyreumatisches Oel und eine feste, gelbe, amorphe Substanz über, während wenig Kohle bleibt.

2. Icican, $C_{20}H_{34}O$(?), ist ebenfalls krystallisirt und besitzt überhaupt fast dieselben Eigenschaften wie das Brean, nur eine grössere Löslichkeit in Alkohol.

3. Colophan, $C_{20}H_{30}O_2$(?). — Gelbe, amorphe Substanz, welche über 100° schmilzt, viel löslicher in Alkohol und Aether ist als die vorhergehende Verbindung, schwach sauer reagirt, sich aber nicht in den Alkalien löst.

Maynasharz, $C_{14}H_{18}O_4$(?) (Lewy, Ann. 52, 404). — Es fliesst aus Einschnitten, die in Calophyllum Calaba, eines in der Provinz Maynas in Amerika wachsenden Baumes, gemacht werden. Es ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und den flüchtigen Oelen löslich und krystallisirt bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung in schönen gelben, monoklinischen Krystallen, die bei 105° schmelzen, erst bei 90° wieder erstarren und in höherer Temperatur ein Oel unter Abscheidung von Kohle liefern. Das Maynasharz ist löslich in Essigsäure, in concentrirter Schwefelsäure und wird aus dieser durch Wasser wieder gefällt, löst sich in Alkalien auch in der Kälte leicht und wird beim Kochen mit Salpetersäure in eine flüchtige Säure, wahrscheinlich Buttersäure, und Oxalsäure verwandelt.

Myrrhe (Braconnot, Ann. de Chim. 68, 60. Brandes, Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker 1819, 51. Ruickholdt, Arch. der Pharm. 41, 1). — Kommt von Balsamodendron Myrrha, einem in Arabien und Abyssinien wachsenden Baume. Schwere, rothbraune, zerbrechliche Stücke, eigenthümlich, nicht angenehm riechend und scharf und bitter schmeckend. Die Myrrhe besteht aus Gummi, Pflanzenschleim, Harz, flüchtigem Oel u. s. w. Die heisse weingeistige Lösung setzt beim Erkalten zuerst ein weiches, dem Terpentin ähnliches Harz ab, beim Verdunsten der Mutterlauge bleibt ein nach Myrrhe riechendes, zwischen 90° und 95° schmelzendes Harz und bei der Destillation des weingeistigen Extracts mit Wasser geht ein sauerstoffhaltiges, an der Luft sich bräunendes Oel über.

Ein Gummiharz unbekannter Abstammung und im Aeussern sehr der Myrrhe gleichend, beschrieb Planche (Ann. 37, 121) unter dem Namen Myrrhoid. Er fand darin einen wie arabisches Gummi aussehenden Stoff, Myrrhoidin, welcher scharf und bitter schmeckt, sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether löst und auf Pflanzenfarben nicht reagirt.

Ammoniakgummi (Johnston). — Es soll aus der Wurzel von Heracleum gummiferum, eines im nördlichen Persien und Armenien wachsenden Baumes, fliessen und kommt in gelben oder röthlichen Körnern, oder als Kuchen mit Sand und Sägespänen gemengt vor. Es besitzt starken und unangenehmen Geruch, süsslichen, hinterher herben und scharfen Geschmack, wird zwischen den Fingern weich, liefert bei der Destillation mit Wasser ein Oel und enthält etwa 72 Proc. Harz und 22 Proc. Gummi. Das aus Weingeist abgeschiedene farblose Harz soll der Formel $C_{20}H_{24}O_4$ entsprechend zusammengesetzt sein.

Gummilack (Unverdorben, Pogg. Ann. 14, 116. Marquart und Nees von Esenbeck, Ann. 13, 286). — Aus mehreren Bäumen Indiens (Ficus religiosa, F. indica, Rhamnus jujuba, Butea frondosa) fliesst in Folge eines Stichs der Lackschildlaus (Coccus Lacca) ein Saft aus, der das Insect einschliesst und nach dem Eintrocknen Stocklack genannt wird. Er ist durchsichtig, besitzt einen glänzenden Bruch und enthält im Innern viele Zellen. — Zur Reinigung wird er von der anhängenden Rinde und den Zweigen befreit und mit einer schwachen alkalischen Lauge gekocht; in dieser Form heisst er Körnerlack. — Wird er geschmolzen und durch ein Tuch auf eine Platte ausgegossen, so erhält man den Schellack.

Der Schellack besitzt eine rothe Farbe, ist in dünnen Stücken durchsichtig, schmilzt in der Wärme zu einer dicken Flüssigkeit und ist in Weingeist in allen Verhältnissen, in Aether und den ätherischen Oelen jedoch nur theilweise lös-

lich; auch von Salzsäure, concentrirter Essigsäure und den fixen Alkalien wird er gelöst, mit Ammoniak übergossen quillt er nur auf, löst sich dann aber beim Uebergiessen mit warmem Wasser. — Beim Einleiten von Chlor in die alkalische Lösung des Schellacks wird der Farbstoff zerstört und überschüssiges Chlor fällt das Harz vollkommen weiss, das sich dann grösstentheils mit gelber Farbe in Weingeist löst. — Im Lack sollen fünf verschiedene Verbindungen enthalten sein.

Der Schellack wird zur Darstellung von Firnissen, des Siegellacks, zum Kitten des Porzellans u. s. w. benutzt.

Asa foetida (Johnston. Hlasiwetz, Ann. 71, 42). — Es wird in Persien durch Einschnitte in die Wurzel von Ferula Asa foetida gewonnen und besteht aus einzelnen Körnern oder häufiger aus einer röthlichen Masse, in welcher weisse Absonderungen zu erkennen sind. Es zeichnet sich durch unangenehmen Geruch und Geschmack aus, welche einem flüchtigen, schwefelhaltigen Oele angehören; zwischen den Fingern wird es weich, aber in starker Kälte lässt es sich pulverisiren. Die Bestandtheile sind Harz, Gummi, Pflanzenschleim und flüchtiges Oel; das Harz hat eine der Formel $C_{20}H_{26}O_5$ nahe kommende Zusammensetzung, das flüchtige Oel ist von Hlasiwetz (Ann. 71, 23) untersucht und scheint Schwefelallylverbindungen (S. 447) zu enthalten, denn wenn der mit Sublimat aus der weingeistigen Lösung des Oels erhaltene Niederschlag mit Sulfocyankalium zusammengebracht wird, geht Senföl über.

Galbanum (Meissner, Neues Journ. der Pharm. von Trommsdorff 1, 1. Johnston. Mössmer, Ann. 119, 257). — Es kommt von Bubon Galbanum, einer in Afrika wachsenden Pflanze. Runde, durchscheinende, mehr oder weniger gefärbte Körner, die Harz, flüchtiges Oel, Gummi u. s. w. enthalten.

Bei der Destillation des Galbanums mit Wasser geht ein flüchtiges Oel, $C_{10}H_{16}$, über, das balsamisch riecht, farblos ist, zwischen 160° bis 165° siedet, bei 9° das spec. Gew. 0,8842 besitzt und das polarisirte Licht nach rechts ablenkt; mit Salzsäure geht es eine krystallisirende Verbindung ein. — Das in der Retorte zurückbleibende Harz löst sich in heisser Kalkmilch und wird durch Salzsäure aus der Lösung in weisslichgelben Flocken gefällt; es löst sich in gewöhnlichem Aether und Alkohol, in absolutem Aether und Schwefelkohlenstoff unvollständig; die goldgelbe ätherische Lösung lässt beim Verdunsten eine honiggelbe Masse. Die mit Salzsäure gesättigte alkoholische Lösung liefert beim Erhitzen auf 100° Umbelliferon (Mössmer). Bei der Destillation des Harzes geht ein grünblaues Oel über, das nach einiger Zeit durch Ausscheidung von Umbelliferon *) krystallinisch erstarrt; durch Auskochen mit Wasser und Waschen mit verdünnter Kalilauge kann dieses vollständig entfernt und das Oel durch mehrere Destillationen auf den Siedepunkt 289° gebracht werden. — — Das Oel, $C_{20}H_{30}O$ (?), besitzt eine schön tiefblaue Farbe, schwach aromatischen Geruch, löst sich in Weingeist ebenfalls mit blauer Farbe, die von Eisenchlorid in Grün übergeführt wird. Kalium oder Natrium verwandeln es in einen bei 254° siedenden, schwach kräuterartig riechenden Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{30}$; bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid geht ein bei 250° bis 253° siedendes, gelbliches Oel, $C_{40}H_{58}O$, über. — Nach Hlasiwetz stehen diese drei Verbindungen in dem Verhältniss

$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{29}\\H\end{matrix}\right\}O$;	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{29}\\C_{20}H_{29}\end{matrix}\right\}O$;	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{29}\\H\end{matrix}\right\}$
Alkohol.	Aether.	Hydrür.

zu einander (Mössmer).

Opoponax (Johnston). — Von Pastinaca opoponax, einem in Sicilien, Italien und der Provence wachsenden Baume. Unregelmässige, aussen röthliche, innen gelb und roth marmorirte, spröde Körner, die scharf und bitter schmecken

*) Die weingeistige Lösung des Umbelliferons mit Brom versetzt liefert eine in Wasser unlösliche Verbindung, $C_6H_2Br_2O_2$, die aus heissem Weingeist in bräunlichen, drusig vereinigten Schüppchen anschiesst (Mössmer; zu §. 355).

und gewürzhaft riechen. Es enthält Gummi, Holzfaser, Stärke u. s. w. beigemengt. Die weingeistige Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein braunes, eigenthümlich riechendes, bei 100° schmelzendes Harz ($C_{20}H_{24}O_7$?).

Sagapenum (Brandes, Neues Journ. der Pharm. von Trommsdorff 2, 2 und 55. Johnston). — Es kommt aus Persien und Aegypten und scheint von Ferula persica abzustammen. Röthlichgelbe, durchscheinende Körner, die in der Hand erweichen, ausser Harz Gummi und andere Stoffe enthalten und bei der Destillation ein Oel liefern, welches aus einem dem Terpentinöl gleichenden und einem knoblauchartig riechenden zusammengesetzt zu sein scheint.

Gummi-Gutt (Braconnot, Ann. de Chim. 68, 33. Christison, Ann. 19, 221; 23, 172; 76, 344. Büchner, Ann. 45, 71. Johnston, Ann. 45, 88). Man gewinnt es aus Einschnitten, die in einen auf Ceylon wachsenden Baum, Stalagmitis cambogioïdes, gemacht werden, und eine geringere Sorte von dem auf Malabar wachsenden Combogia Gutta. — Es kommt in walzenförmigen, aussen braunrothen, innen gelblichrothen, glänzenden, harten Stücken vor, die ein schön gelbes, geruchloses Pulver geben, sich in Weingeist und Alkalien mit rother Farbe lösen und mit Wasser eine gelbe Emulsion bilden. — Das Gummi-Gutt besteht aus Harz und Gummi.

Das mit Aether ausgezogene Harz bleibt beim Verdunsten der Lösung als rothe Masse, die ein schönes gelbes Pulver giebt, nicht in Wasser, sehr leicht in Aether, weniger in Weingeist löslich ist, sauer reagirt und die Zusammensetzung $C = 71{,}8$, $H = 7{,}0$, $O = 21{,}2$ besitzt. Das gepulverte Harz löst sich in warmer Ammoniakflüssigkeit mit hyacinthrother Farbe, wird durch kohlensaures Ammonium gefällt und der Niederschlag ist löslich in reinem Wasser, während Salzsäure das Harz aus der ammoniakalischen Lösung abscheidet; das Harz treibt in der Wärme die Kohlensäure aus den Lösungen der kohlensauren Alkalien und die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbarium einen rothen, mit essigsaurem Blei einen gelblichrothen, mit salpetersaurem Silber einen gelbbraunen und mit Zinksalzen einen gelben Niederschlag. Das Gummi-Gutt wird als Malerfarbe und als Abführungsmittel benutzt.

Olivenbaumgummi (Pelletier, Ann. 6, 31. Sobrero, Ann. 54, 68). — Es fliesst aus den in Italien und Sardinien wachsenden Olivenbäumen, ist geruchlos, brüchig und verbreitet beim Erhitzen angenehm riechende, dicke Dämpfe. Es besteht aus zwei Harzen, von welchen das eine nicht, das andere leicht löslich in kaltem Alkohol ist, Gummi und einer krystallisirenden Substanz, das Olivil.

Olibanum (Weihrauch). (Johnston). — Soll von einer Amyris abstammen. Das afrikanische Olibanum kommt in gelben, nicht zerreiblichen Körnern vor, die beim Kauen weich werden und aromatisch, etwas scharf schmecken. Das indische besteht aus gelblichen, angenehm aromatisch schmeckenden und stark riechenden Körnern. — Das Olibanum schmilzt unvollständig und ist nur zum Theil löslich in Wasser und Alkohol. — Die runden, undurchsichtigen harten und brüchigen Stücke sollen $C_{20}H_{32}O_3$, die hellen, gelben, durchsichtigen und weniger brüchigen Stücke, welche gewöhnlich in langen Thränen vorkommen, $C_{20}H_{32}O_2$ enthalten.

§. 540. Kautschuk. — Es ist der eingetrocknete Milchsaft mehrerer in Südamerika und Ostindien wachsender Bäume — Jatropha elastica, Ficus elastica, Siphonia cahuca, Hevea guyanensis, Cecropia peltata u. s. w. —. Der Milchsaft wird zuweilen in verschlossenen Gefässen nach Europa gebracht und zur Darstellung des reinen Kautschuks benutzt. — Man verdünnt ihn mit dem vier- bis fünffachen Gewicht Wasser, hebt nach 24 Stunden das an die Oberfläche gestiegene, eine Rahmschicht bildende Kautschuk ab, wäscht dieses noch mehreremal mit Wasser aus und trocknet es durch Pressen zwischen Leinwand. — Es ist dann zu-

erst ein weisser, opaker Körper, der nach dem Trocknen durchscheinend wird. — In Amerika und Indien lässt man in der Regel den aus den Einschnitten quellenden Saft auf thönerne Gefässe fliessen, trocknet an der Sonne oder am Feuer, bringt eine neue Schicht darauf u. s. w., bis die gewünschte Dicke erreicht ist; alsdann wird das thönerne Gefäss zerbrochen und entfernt und das Kautschuk in Flaschenform in den Handel gebracht. Man hat das Kautschuk in neuerer Zeit auch in Platten eingeführt. — Es besitzt in diesem Zustande gewöhnlich eine braune Farbe, ist ohne Geruch und Geschmack, vollkommen elastisch und die frischen Schnittflächen haften auf einander; das spec. Gew. ist 0,92 bis 0,96. Beim Erhitzen schmilzt es über 120° und bleibt dann jahrelang weich; angezündet brennt es mit leuchtender Flamme unter starker Russbildung; der trocknen Destillation unterworfen liefert es verschiedene flüssige Producte. — Unter dem Mikroskop kann man an sehr dünnen Kautschukplatten zahlreiche Poren beobachten, in welche Flüssigkeiten leicht eindringen und das Volum bedeutend vergrössern. In Wasser ist es vollkommen unlöslich, aber bei längerem Verweilen im Wasser absorbirt es ziemlich viel. Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Terpentinöl u. s. w. dringen noch leichter in die Poren, blähen es bedeutend auf und lösen zugleich einen Theil desselben, je nach den verschiedenen Lösungsmitteln 30 bis 70 Proc. Beim Verdunsten der meisten dieser Lösungsmittel bleibt das Kautschuk mit seinen ursprünglichen Eigenschaften zurück.

Concentrirte Mineralsäuren wirken bei gewöhnlicher Temperatur kaum auf das Kautschuk ein; in der Wärme wird es von concentrirter Schwefelsäure gelöst und unter Entwickelung von schwefliger Säure und Kohlensäure zersetzt; kochende Salpetersäure zerstört es ebenfalls. Alkalien machen es erst bei anhaltender Digestion weich und lösen geringe Mengen auf. Die Zusammensetzung des Kautschuks scheint der Formel $_n\mathrm{C}_4\mathrm{H}_7$ zu entsprechen.

Das Kautschuk findet viele Anwendung zu wasserdichten Zeugen, Schuhen, elastischen Geweben, Röhren, wie sie zur Verbindung chemischer Apparate dienen u. s. w.

Die werthvollen Eigenschaften werden bedeutend erhöht durch das sogenannte Vulkanisiren, welches in einem Incorporiren von Schwefel besteht; es wird dadurch die Elasticität erhöht und das Weichwerden in der Wärme vermindert. — Das Vulkanisiren geschieht durch Zusammenkneten mit der erforderlichen Quantität Schwefelblumen in sogenannten Schrotmühlen, wobei viel Wärme frei und die Verbindung bewirkt wird, oder indem man einige Minuten in Chlorschwefel eintaucht und dann auf die erforderliche Temperatur erhitzt. — Das nur mit Schwefel zusammengeknetete Kautschuk wird beim Erkalten starr, verliert seine Elasticität und verhält sich gegen Lösungsmittel wie unverändertes Kautschuk; erhitzt man es dann in verschlossenen Gefässen auf 150°, so kann es in Formen zusammengepresst werden, bleibt beim Erkalten elastisch und schwillt in den Lösungsmitteln nur auf, ohne sich im geringsten darin zu lösen.

Bei der trocknen Destillation des Kautschuks (Gregory, Ann. 16, 61. Himly, Ann. 27, 40. Bouchardat, Ann. 27, 30) gehen zuerst

Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser, Ammoniak und ein stinkendes Oel über, welche Zersetzungsproducte des dem Kautschuk beigemengten Albumins sind; dann geräth der Retorteninhalt in's Kochen und das Feuer muss gemässigt werden; es verflüchtigt sich zuerst ein gelbes, dann braunes und zuletzt schwarzes Oel, während ein kohliger Rückstand bleibt. — Bei fractionirter Destillation des Products geht zuerst ein zwischen 33⁰ und 44⁰ siedendes Oel von 0,654 spec. Gew. über; die höher siedenden Oele besitzen ein immer höher werdendes specifisches Gewicht und werden kohlenstoffreicher, unter diesen ist das Kautschin (Himly). — Wird bei der Destillation des Kautschuks die Vorlage mit Kältemischungen abgekühlt, so erhält man einen unter 0⁰ siedenden Kohlenwasserstoff von 0,63 spec. Gew. bei — 4⁰, der in der Kälte nicht fest wird, einen bei 14⁰,5 siedenden von 0,65 spec. Gew., der in der Kälte erstarrt, und einen bei 51⁰ siedenden von 0,69 spec. Gew. Unter den weniger flüchtigen ist ein bei 315⁰ siedender Kohlenwasserstoff (Heveene, $_n C H_2$) von 0,921 spec. Gew., der in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen in jedem Verhältniss löslich ist, in Berührung mit Schwefelsäure zum Theil verharzt und einen bei 228⁰ siedenden Kohlenwasserstoff bildet (Bouchardat).

Gutta-Percha (Soubeiran, Ann. 64, 380. Payen, Journ. f. prakt. Chem. 57, 152. Arppe, Journ. f. prakt. Chem. 53, 151). — Sie stammt von einem in Ostindien sehr häufigen Baume Isonandra Gutta und wurde früher durch Umschlagen der Bäume und Sammeln des beim Entrinden ausfliessenden Milchsafts, jetzt durch Anzapfen der Bäume gewonnen. Der ausfliessende Saft coagulirt nach einigen Minuten und wird noch ehe er vollständig erhärtet mit den Händen in längliche Massen geknetet. In Europa reinigt man die Gutta-Percha durch Zerschneiden unter Wasser und Waschen mit warmem Wasser und bringt die beim Erwärmen erweichte Masse durch Pressen und Walzen in die gewünschten Formen. — Die verarbeitete Gutta-Percha besitzt eine braune Farbe, das spec. Gew. 0,979, ist bei gewöhnlicher Temperatur hart und kaum elastisch, erweicht schon bei 48⁰ und lässt sich zwischen 48⁰ und 60⁰ in Platten und Fäden ziehen; unter dem Mikroskop kann man an sehr dünnen Platten eine poröse Structur wahrnehmen. — In Wasser, Alkalien, verdünnten Säuren und schwachem Weingeist ist die Gutta-Percha unlöslich, in absolutem Alkohol und Aether ist sie theilweise, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff schon in der Kälte, in Benzol und Terpentinöl in gelinder Wärme vollständig löslich. Von concentrirter Salpetersäure wird sie in der Kälte rasch, von concentrirter Schwefelsäure langsamer und von concentrirter Salzsäure erst sehr allmälig verändert, concentrirte Flusssäure ist dagegen ohne Wirkung auf sie. — Die Gutta-Percha schmilzt bei 120⁰ und liefert bei der Destillation eine gelblich gefärbte, widerlich riechende Flüssigkeit, die vom Destillationsproduct des Kautschuks wesentlich (schon durch den Geruch) verschieden zu sein scheint. Die reine Gutta-Percha scheint $C_{10}H_{16}$ zusammengesetzt, aber durch Oxydation theilweise in zwei andere Producte, $C_{20}H_{32}O$ und $C_{10}H_{16}O$, verwandelt zu sein.

— Payen stellte die reine Gutta durch mehrstündiges Kochen der Gutta-Percha mit dem zwanzigfachen Volum absoluten Alkohols dar, es bleiben dann 75 bis 82 Proc. eines weissen, geschmeidigen Harzes ungelöst, das die wesentlichen Eigenschaften der Gutta-Percha besitzt, bei 50° weich wird und sich in Benzol und Terpentinöl vollständig löst. — Baumhauer (Jahresber. 1859, 518) löste die mit Wasser und Salzsäure gewaschene Gutta-Percha in kochendem Aether, presste die beim Erkalten sich absetzende Substanz aus und wiederholte mit derselben das Verfahren so oft, bis der Aether beim Erkalten Nichts mehr gelöst enthielt. — Aus der Lösung, welche man beim Kochen der Gutta-Percha mit absolutem Alkohol erhält, setzen sich beim Stehen durchsichtige krystallinische Massen ab, Alban (Payen. Oudemans, Jahresber. 1859, 517), das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet $C_{10}H_{16}O$ zusammengesetzt ist; 1000 Th. Alkohol lösen in der Kälte 5,1, beim Kochen 54 Th.; es schmilzt bei 160° (140° Oudemans), bildet zwischen 175° und 180° eine vollkommen durchsichtige und flüssige Masse, die beim Erkalten unter starkem Zusammenziehen fest wird und durchsichtig bleibt. — Aus der alkoholischen Lösung, aus welcher das Alban sich abgesetzt hat, wird beim Verdunsten ein gelbes amorphes Harz, Fluavil ($C_{20}H_{32}O$), erhalten (Payen. Oudemans); es ist bei 0° fest, wird bei 50° (42°) teigig, schmilzt zwischen 100° und 110° und siedet in höherer Temperatur unter Zersetzung, löst sich schon in der Kälte in Aether, Alkohol, Benzol u. s. w. und wird von verdünnten Säuren und Alkalien nicht angegriffen.

Nach den beim Kautschuk angegebenen Methoden wird auch die Gutta-Percha vulkanisirt, sie bleibt dann in der Kälte weich und geschmeidig und wird in der Wärme nicht mehr klebrig. Der Schwefel scheint keine chemische Verbindung mit der Gutta-Percha einzugehen, denn er lässt sich durch Lösungsmittel wieder vollständig entfernen.

Fossile Harze.

§. 541. Scheererit, C_nH_n (Koenlein, Pogg. Ann. 12, 336. Macaire-Princep, ibid. 15, 294. Kraus, Ann. 28, 345). — Er findet sich in einem Braunkohlenlager zu Utznach bei Zürich, krystallisirt in farblosen, geruchlosen und geschmacklosen Blättern, löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist, leicht in Aether und zersetzt sich bei trockner Destillation. Die Schmelzpunkte sind so verschieden beobachtet, dass wahrscheinlich mehrere Substanzen unter Scheererit zusammengefasst sind, nämlich 44° von Macaire-Princep (wohl Fichtelit) und 107° von Kraus.

• Ozokerit, $C_{12}H_{22}$(?) (Glocker 1833, Schweigg. Journ. 69, 215. Magnus, Ann. de Chim. et de Phys. 55, 218. Schrötter, Baumgartner's Zeitschr. 4, Nr. 2. Malaguti, Journ. f. prakt. Chem. 11, 136. Johnston, ibid. 14, 226). — Man findet ihn in der Moldau bei Slamick unter einem Lager von bituminösem Thonschiefer in 80 bis 100 Pfd. schweren Massen und in einer Kohlengrube bei Newcastle. Eine im Departement de Main-et-Loire vorkommende, Naphtein genannte Substanz scheint identisch mit dem Ozokerit zu sein. Er hat ein blättriges Gefüge und muschligen Bruch, ist in dicken Lagen durchscheinend und rothbraun, in dünnen Lagen gelbbraun, besitzt die Härte des Wachses, wird beim Reiben elektrisch, riecht nach Steinöl, schmilzt zwischen 62° und 84° und zerlegt sich bei trockner Destillation. In Terpentinöl und den fetten Oelen ist er leicht löslich, von Weingeist und Aether wird er nur theilweise gelöst; nach Malaguti löst sich in kochendem Weingeist eine bei 75° schmelzende Substanz und bleibt ein bei 90° schmelzender Rückstand. Bei trockner Destillation des Ozokerits treten Gase, Oele und feste Substanzen auf und es bleibt ein nicht flüchtiger Rückstand; wird das Destillat mit Aether vermischt und stehen gelassen, das darin Unlösliche wieder destillirt und das Destillat ebenso behandelt, so erhält man nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation eine weisse, perlmutterglänzende Substanz — Wachs des Ozokerits — C_nH_{2n} —, die bei 56° schmilzt, sich bei 300° verflüchtigt und grosse Aehnlichkeit mit dem Paraffin besitzt.

Scleretinit (Mallet, Ann. 85, 135). — Kommt in den Steinkohlen von Wigan (Lancashire) vor, ist schwarz, spröde, giebt ein braunes Pulver, besitzt die Härte 3 und das spec. Gew. 1,136, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, den Säuren und Alkalien. Die Zusammensetzung (nach Abzug der Asche) entspricht der Formel $C_{10}H_{14}O$.

Middletonit (Johnston, Journ. f. prakt. Chem. 13, 436). — Findet sich in den Steinkohlen von Newcastle und Middleton, ist braunroth, spröde, kaum löslich in Weingeist, Aether und Terpentinöl, verändert sich bei 400° noch nicht, schmilzt in höherer Temperatur und zersetzt sich. Er ist sauerstoffhaltig.

Harze im fossilen Tannenholz (Forchhammer, Ann. 41, 39). — In den Tannenholzresten, die sich in den Torfmooren Dänemarks finden, kommen zwei krystallisirte Substanzen vor, aus deren weingeistiger Lösung zuerst das Tekoretin, dann das Phylloretin krystallisirt. — Tekoretin, $_nC_5H_8$ (?). Bei 45° schmelzende und unzersetzt destillirende Prismen, die wenig in Alkohol, leicht in Aether löslich sind. — Phylloretin, C_5H_6 (?). Bei 87°,2 schmelzende Schuppen, bei etwa 360° siedend, leicht löslich in Alkohol und Aether. Dem fossilen Tannenholz entzieht Alkohol eine Substanz, die aus dem ätherischen Auszug des beim Verdunsten bleibenden Rückstandes in Prismen krystallisirt: Xyloretin, $C_{20}H_{32}O_2$ (?); es schmilzt bei 165°, zersetzt sich bei der Destillation und löst sich leicht in Alkohol und Aether. — Aus dem heissen weingeistigen Auszug des fossilen Tannenholzes scheidet sich eine amorphe Substanz, Boloretin, $C_{20}H_{32}O_3$ (?), als graues Pulver ab.

Aus dem Torfe Frieslands hat Mulder (Ann. 32, 305) vier verschiedene Harze isolirt: αHarz löslich in kochendem Alkohol; βHarz, ebenso, schmilzt bei 52°; γHarz ebenso, schmilzt bei 74°; δHarz, unlöslich in kochendem Alkohol, löslich in Steinöl, schmilzt bei 68°. Diese Harze sind sauerstoffhaltig.

Ein fossiles Harz von Bucaramanga in Südamerika hat Boussingault, (Ann. 48, 347) beschrieben. Es ist hellgelb, durchscheinend, unlöslich in Alkohol, schwillt in Aether auf und schmilzt leicht; es ist sauerstoffhaltig.

Fichtelit, $_nC_4H_7$ ($C_{40}H_{70}$?) (Bromeis, Ann. 37, 304. Clark, Ann. 103, 236; 119, 226). — Er findet sich in Fichtenstämmen, die schon viele hundert Jahre in Torfmooren gelegen haben und sich im Aeussern von wohlgetrocknetem Holz derselben Art nicht unterscheiden, namentlich zwischen den Jahresringen in Schichten abgelagert. — Der Fichtelit wird abgeschabt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether gereinigt, oder das Holz zerkleinert, mehrere Mal einige Stunden mit Aether ausgekocht und die ätherische Lösung verdunstet, aus welcher aber erst nach Zusatz von Weingeist, Fällen mit Bleizucker, Entfernung des Bleies aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff und Abkühlen der wieder filtrirten Flüssigkeit unter 0° Krystalle erhalten werden. — Der Fichtelit krystallisirt in monoklinen Prismen, schmilzt bei 46°, erstarrt wieder bei 36°, siedet unzersetzt über 320°, zersetzt sich mit Schwefelsäureanhydrid und beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure, wird von rauchender Salpetersäure in der Wärme mit Heftigkeit angegriffen und auch in der Kälte, wahrscheinlich unter Bildung einer Nitroverbindung, gelöst.

Chlor und Brom erzeugen aus dem geschmolzenen Fichtelit nicht krystallisirende Substitutionsproducte, die sich aus der ätherischen Lösung ölförmig abscheiden und $C_{40}H_{69}Br$, $C_{40}H_{68}Br_2$, $C_{40}H_{68}Cl_2$, $C_{40}H_{66}Cl_4$ zusammengesetzt zu sein scheinen.

Erdharz von Baku (Petersen, Ann. 118, 82). — Soll als mächtiges Lager auf einer Insel bei Baku vorkommen und ist braun, wachsweich, besitzt das spec. Gew 0,903, schmilzt bei 79°, liefert bei trockner Destillation etwa 82 Proc. Paraffin und Oel, brennt mit leuchtender Flamme, löst sich wenig in Weingeist und concentrirter Schwefelsäure, fast vollständig in Aether, Benzol und Terpentinöl.

Idrialin (Dumas, Ann. 5, 16. Schrötter, Ann. 12, 326; 24, 336. Boedeker, Ann. 52, 100). — In den Quecksilberbergwerken von Idria findet sich ein der Steinkohle gleichendes Mineral (Idrialit), das beim Erhitzen das

Idrialin in krystallinischen Blättern liefert. — Man erhitzt das Mineral in einer Retorte im Kohlensäurestrom, wobei Quecksilber und Idrialin (kein Wasser und Oel) übergehen, die mit kochendem Terpentinöl getrennt werden. Dem Idrialit kann auch das Idrialin direct durch Auskochen mit Terpentinöl entzogen werden. — Farblose Blätter, unlöslich in Wasser, kaum löslich in kochendem Weingeist oder Aether, am leichtesten löslich in heissem Terpentinöl und erst in so hoher Temperatur schmelzend, dass ein Theil zersetzt wird; bei der Destillation zersetzt sich das Meiste. Concentrirte Schwefelsäure löst das Idrialin mit blauer Farbe unter Bildung einer Sulfosäure. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure entsteht ein rothes, beim Erhitzen explodirendes Pulver. Die Zusammensetzung ist $C = 91{,}7, H = 5{,}3, O = 2{,}0$. Boedeker (l. c.) hat bei der Destillation des Quecksilbererzes von Idria (des Stupps) zwei Kohlenwasserstoffe erhalten, von welchen der eine in warzigen Krystallen anschiesst, bei 86° schmilzt, unzersetzt flüchtig und leicht löslich in Alkohol und Aether ist; der andere in über 100° schmelzenden Blättchen anschiesst und viel weniger löslich ist. Die Zusammensetzung beider entspricht der Formel $_n C_3 H_2$.

Bernstein (Berzelius, Pogg. Ann. 12, 419; 13, 93. Schrötter, ibid. 59, 64. Pelletier und Walter, Ann. 28, 304; 48, 345. Döpping, Ann. 49, 350; 54, 239. Göppert, Ann. 21, 71). — In grösster Menge findet er sich an der Ostseeküste zwischen Memel und Königsberg und wird dort ausgegraben, oder nach heftigen Stürmen, welche ihn in grosser Menge zugleich mit Ficusarten an's Land werfen, am Strande gesammelt; man hat ihn auch in Braunkohlenlagern (Ostpreussen, Frankreich, Schweiz), Kiesellagern (bei London), Thonlagern (bei Paris) u. s. w. gefunden. — Er ist der verhärtete Balsam vorweltlicher Bäume und enthält häufig Insecten eingeschlossen, von welchen kein einziges unter den jetzt lebenden angetroffen wird. — Der Bernstein kommt in harten, spröden Stücken von verschiedener Grösse vor, die am häufigsten gelb und durchsichtig, seltener gelblich weiss und nur wenig durchscheinend sind; er ist geruchlos und geschmacklos, verbreitet beim Schmelzen einen aromatischen Geruch, wird beim Reiben stark elektrisch, besitzt das spec. Gew. 1,065 bis 1,070, löst sich nicht in Wasser, theilweise in Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen; der hierin unlösliche Theil wird Bernsteinbitumen genannt und soll die Zusammensetzung des Laurineencamphers, $C_{10} H_{16} O$, besitzen. Bei der Destillation mit Kalilauge liefert der Bernstein Borneol, $C_{10} H_{18} O$. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe und wird durch Wasser wieder gefällt. Anhaltend mit Salpetersäure gekocht entstehen Bernsteinsäure und ein dem Laurineencampher gleichendes Product, welches mit den Säuredämpfen in die Vorlage übergeht.

Beim Erhitzen erweicht der Bernstein zuerst, schmilzt dann, bläht sich bedeutend auf und liefert Bernsteinsäure, Wasser und flüchtiges Oel; unterbricht man das Erhitzen sobald das Aufblähen aufhört, so ist alle Bernsteinsäure überdestillirt und die rückständige Masse — Bernsteincolophonium — besitzt das Ansehen eines Harzes und glasigen Bruch; erhitzt man weiter, so geht noch viel Oel über und zuletzt sublimirt eine gelbe Substanz von Wachsconsistenz. — Diese letzte Substanz lässt sich mit Alkohol und Aether in ein Oel, eine gelbe Materie [($C_{94,4}$, $H_{5,8}$), kaum löslich in kochendem Alkohol und Aether, pulverig, bei 240° schmelzend], einen weissen krystallinischen Körper [($C_{95,6}$, $H_{5,6}$), geruch- und geschmacklos, kaum in kaltem Alkohol, wenig in

Aether löslich, bei 160° bis 162° schmelzend, über 300° destillirend und in heisser concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich] und eine braune bituminöse Substanz zerlegen.

Naphtalingruppe.

§. 542. Das Naphtalin gleicht in vielen Beziehungen dem Benzol (§. 414). Wie dieses als Phenylwasserstoff, $\left.\begin{matrix}Ɛ_6H_5\\H\end{matrix}\right\}$, kann jenes als Naphtylwasserstoff, $\left.\begin{matrix}Ɛ_{10}H_7\\H\end{matrix}\right\}$, betrachtet werden. Der Naphtylalkohol, $\left.\begin{matrix}Ɛ_{10}H_7\\H\end{matrix}\right\}Θ$, ist noch unbekannt, aber viele vom einsäurigen Alkoholradical, $Ɛ_{10}H_7$, derivirende Verbindungen lassen sich schon aufführen:

$\left.\begin{matrix}Ɛ_{10}H_7\\Cl\end{matrix}\right\}$; Naphtylchlorür (Chlornaphtalin).

$\left.\begin{matrix}Ɛ_{10}H_7\\NΘ_2\end{matrix}\right\}$; Naphtylnitrit (Nitronaphtalin).

$\left.\begin{matrix}Ɛ_{10}H_7\\ƐN\end{matrix}\right\}Θ$; Cyansäure-Naphtyläther.

$\left.\begin{matrix}Ɛ_{10}H_7\\SΘ_2\\H\end{matrix}\right\}Θ$; Sulfonaphtalinsäure.

$\left.\begin{matrix}Ɛ_{10}H_7\\SΘ_2\\Ɛ_{10}H_7\end{matrix}\right\}$; Sulfonaphtalin.

$\left.\begin{matrix}Ɛ_{10}H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$; Naphtylamin (Naphtalidin).

$\left.\begin{matrix}Ɛ_{10}H_7\\Ɛ_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$. Aethyl-Naphtylamin.

Bemerkenswerthe Aehnlichkeit findet in den Metamorphosen zwischen Anilin und Naphtalidin Statt: Dem Melanilin, $\left.\begin{matrix}ƐN\\(Ɛ_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (§. 401), entspricht das Menaphtalidin, $\left.\begin{matrix}ƐN\\(Ɛ_{10}H_7)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, den zahlreichen unter dem Namen Anilide zusammengesetzten Verbindungen gehen die Naphtalide parallel, ja ähnliche Farbenerscheinungen, wie beim Anilin oxydirende Substanzen hervorbringen, erzeugen sie auch beim Naphtalin.

Das einatomige Radical, $Ɛ_{10}H_7$, geht durch Verlust eines Atoms H in das zweiatomige Radical, $Ɛ_{10}\overset{''}{}H_6$, über. Auf dieses lassen sich die folgenden Verbindungen zurückführen:

$\left.\begin{matrix}Ɛ_{10}\overset{''}{H_6}\\Cl_2\end{matrix}\right\}$; Bichlornaphtalin.

$\left.\begin{matrix}Ɛ_{10}\overset{''}{H_6}\\(NΘ_2)_2\end{matrix}\right\}$; Binitronaphtalin.

$\left.\begin{matrix}Ɛ_{10}\overset{''}{H_6}\\\overset{''}{S}Θ_2\\H_2\end{matrix}\right\}Θ_2$; Disulfonaphtalinsäure.

$\left.\begin{matrix}Ɛ_{10}\overset{''}{H_6}\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$. Seminaphtalidin.

Das Naphtalin spielt endlich noch (wie das Elayl, Benzol u. s. w.) die Rolle eines isolirten Radicals, es kann sich direct mit Chlor und Brom vereinigen, z. B.:

$Ɛ_{10}H_8Cl_2$, Naphtalinchlorür. $Ɛ_{10}H_8Cl_4$. Naphtalinbichlorür.

Zu dem Naphtylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, würde eine Säure $\left.\begin{matrix}C_{10}H_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ in demselben Verhältniss stehen, wie die Essigsäure zum Weingeist; beide sind jedoch noch unbekannt. Aber die der Glycolsäure entsprechende Säure, $C_{10}H_6\Theta_3$, ist vielleicht das Alizarin; ist dasselbe auch noch nicht aus dem Naphtalin dargestellt, so besitzt doch die vom Naphtalin herstammende Chloroxynaphtalinsäure, $C_{10}H_5Cl\Theta_3$, die Zusammensetzung des einfach gechlorten Alizarins und grosse Aehnlichkeit in den Eigenschaften mit demselben.

Das Naphtalin giebt bei mehreren Metamorphosen Verbindungen, die 2 At. C weniger enthalten: Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht die Phtalsäure, $C_8H_6\Theta_4$ (§. 480), bei Behandlung des Nitronaphtalins mit Alkalien das Nitrophtalin, $C_8H_7(N\Theta_2)$, das seinerseits von Schwefelammonium in die Basis Phtalidin, C_8H_9N, übergeführt wird.

§. 543. **Naphtalin**, $C_{10}H_8$. — Es wurde 1820 von Garden entdeckt und ist das am häufigsten bei trockner Destillation organischer Substanzen auftretende Product, wenn die Operation so geleitet wird, dass die Destillationsproducte mit glühenden Körpern (den Gefässwänden oder glühenden Röhren) in Berührung kommen. Man findet das Naphtalin daher im Theer aus Steinkohlen, Holz oder thierischen Substanzen und in besonders grosser Menge tritt es beim Leiten dieses Theers durch glühende Röhren auf (Reichenbach, Schweigg. Journ. 61, 175; 68, 223). Organische Substanzen, die im Molecül eine geringere Anzahl Kohlenstoffatome als das Naphtalin besitzen, geben dieses bei Zersetzung in hoher Temperatur; Saussure beobachtete es schon, als er die Dämpfe von Alkohol und Essigsäure durch rothglühende Porzellanröhren leitete (1807. Gehlens' Journ. 4, 69), Magnus (Ann. 88, 349) sah es in Rothglühhitze aus dem Elayl entstehen und Berthelot (Ann. 81, 108) bestätigte nicht nur die Bildung aus Alkohol und Essigsäure in der Rothglühhitze, sondern sah es auch auftreten (Ann. 108, 188), als er ein trocknes Gemenge von Schwefelkohlenstoffdampf und Schwefelwasserstoff über rothglühendes Kupfer oder Eisen leitete und in Rothglühhitze Wasserstoff auf den Chlorkohlenstoff, $C_{10}Cl_{10}$, einwirken liess.

Die meisten Untersuchungen über Naphtalin sind von Laurent (Ann. 3, 9; 8, 8; 12, 187; 19, 38; 35, 292; 41, 114; 76, 298) ausgeführt.

Das Naphtalin wird (im unreinen Zustande) bei der Darstellung des käuflichen Benzols aus Steinkohlentheer gewonnen. — Das käufliche Steinkohlentheeröl der fractionirten Destillation unterworfen liefert zwischen 170° bis 190° ein in der Kälte viel Naphtalin abscheidendes Product. — Das rohe Naphtalin wird durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigt. Oder auch durch Sublimation, die im Kleinen so ausgeführt werden kann, dass man das Naphtalin in einer grossen mit Papier überdeckten Porzellanschale auf dem Sandbade erhitzt, nach einigen Stunden erkalten lässt, das sublimirte weisse Naphtalin herausnimmt und nachdem die Schale wieder mit Papier bedeckt ist, nochmals erhitzt u. s. w. (Otto, Ann. 93, 383).

Das sublimirte Naphtalin bildet rhombische Tafeln, das aus ätherischer Lösung bei freiwilligem Verdunsten sich absetzende häufig

grosse, gut ausgebildete Säulen; es schmilzt bei 79°,2, siedet bei 218°, sublimirt aber schon in niedrigerer Temperatur, brennt angezündet mit stark russender Flamme, besitzt bei 18° das spec. Gew. 1,153, beim Schmelzpunkt (das Wasser bei 0° als Einheit genommen) das spec. Gew. 0,9778 und riecht eigenthümlich. Es löst sich nicht in kaltem, kaum in heissem Wasser, nicht sehr leicht in kaltem Weingeist, weit mehr in kochendem und leicht in Aether, den flüchtigen Oelen, Schwefelkohlenstoff und auch in den fetten Oelen.

Das Naphtalin giebt in der Glühhitze mit Barythydrat kohlensaures Barium und Wasserstoff. — Mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium wird eine Verbindung $C_{10}H_6O_4$, Naphtessäure, gebildet, welche aus der wässrigen Lösung bei längerem Stehen zugleich mit Chromalaun herauskrystallisirt, sich wenig in Wasser, leichter in Weingeist löst, unter 100° schmilzt und unverändert sublimirt. — Mit Salpetersäure entstehen Nitro-, Binitro- und Trinitronaphtalin, ferner Phtalsäure, Nitrophtalsäure und Oxalsäure; salpetrige Säure wirkt schon in der Kälte heftig ein und bildet unter anderen Producten Nitronaphtalin. — Chlor und Brom vereinigen sich entweder direct mit dem Naphtalin oder bilden zahlreiche Substitutionsproducte, die in der Regel noch mit Chlor oder Brom in Verbindung treten; Jod kann mit dem Naphtalin zusammengeschmolzen werden, ohne es zu verändern. Königswasser erzeugt in der Kälte langsam ein Oel, das bei der Destillation Nitronaphtalin giebt und theilweise verkohlt. — Concentrirte Schwefelsäure oder rauchende Schwefelsäure lösen bei gelindem Erwärmen das Naphtalin unter Bildung von Sulfonaphtalin, Sulfonaphtalinsäure und Disulfonaphtalinsäure; dieselben Producte entstehen bei Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids, nur tritt dabei immer schweflige Säure auf. — Nach dem Vermischen heisser weingeistiger Lösungen von Naphtalin und Pikrinsäure scheiden sich beim Erkalten goldgelbe Krystalle: $C_{10}H_8, C_6H_3(NO_2)_3O$, ab, die aus Weingeist, Aether und Benzol unverändert umkrystallisirt werden können, von Wasser theilweise, von Ammoniak vollständig durch Entziehung der Pikrinsäure zerlegt werden und bei 149° zu einem klaren, gelben Oele schmelzen (Fritzsche, Ann. 109, 248).

§. 544. **Producte, die bei Einwirkung des Chlors und Broms auf Naphtalin entstehen.** — Sehr viele dieser Producte treten in verschiedenen Modificationen auf, wenn man die Methoden zu ihrer Darstellung abändert. Chlor und Brom verhalten sich gegen Naphtalin ganz ähnlich, wie z. B. gegen Elayl, es tritt zuerst directe Vereinigung ein, dann Substitution des Wasserstoffs und beim Erhitzen mit Alkalien bilden sich durch Abgabe von Chlor- oder Bromwasserstoff andere Verbindungen. Fast alle sind von Laurent untersucht.

Naphtalinchlorür, $C_{10}H_8Cl_2$ (Laurent, Ann. 8, 8). Erstes Product der Einwirkung des Chlors. — Chlor wird über Naphtalin geleitet, das sich stark erhitzt und schmilzt; sobald aus der öligen Flüssigkeit eine körnige Masse sich abzusetzen beginnt — ehe noch alles Naphtalin umgewandelt ist —, unterbricht man das Zuleiten des Chlors, erhitzt in einer Schale einige

Zeit auf 50° bis 60°, wobei viel Naphtalin sublimirt, löst in Aether, kühlt die Lösung auf — 10° ab, giesst vom ausgeschiedenen festen Chlorür ($C_{10}H_8Cl_4$) ab, vermischt die Flüssigkeit mit Weingeist, lässt an der Luft stehen, bis sich $^2/_5$ des Oels abgeschieden haben, giesst die Flüssigkeit wieder ab und sammelt das sich zunächst ausscheidende $^1/_5$, welches aus reinem $C_{10}H_8Cl_2$ besteht, während in den ersten $^2/_5$ noch $C_{10}H_8Cl_4$, in den letzten $^2/_5$ Naphtalin enthalten ist. — Blassgelbes Oel, das schwerer als Wasser ist, sich leicht in Weingeist und Aether löst, bei wiederholter Destillation unter Abgabe von Salzsäure in $C_{10}H_7Cl$ übergeht, welche Verbindung noch leichter bei Destillation über Kalihydrat oder mit weingeistigem Kali entsteht, an Kalium bei anhaltendem Kochen langsam Chlor abgiebt und dabei ölförmig bleibt, von Salpetersäure in eine gelbe, zähe Masse verwandelt wird und mit heisser rauchender Schwefelsäure unter Salzsäureentwickelung in eine Sulfosäure übergeht, deren Bariumsalz schwer löslich ist.

Naphtalinbichlorür, $C_{10}H_8Cl_4$ (Dumas, Ann. 5, 8. Laurent, Ann. 76, 298. Marignac, Ann. 38, 13). — Es bildet sich bei länger dauernder Einwirkung des Chlors auf Naphtalin und kommt in zwei Modificationen vor. — Das Chlor wird so lange zu Naphtalin geleitet, bis sich eine butterartige Masse gebildet hat, die drei- bis viermal mit Aether abgewaschen wird. Das Ungelöste wird zwischen Fliesspapier gepresst, getrocknet und geschmolzen und ist die Modification a. — Das beim Erkalten flüssig bleibende aus Naphtalin und Chlor entstandene Product wird in wenig Aether gelöst und 48 Stunden auf 0° erhalten, das dabei sich Abscheidende auf Leinen gesammelt und in Aether, dem $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ Weingeist zugesetzt ist, gelöst; bei langsamem Verdunsten setzen sich aus der Lösung Krystalle ab, die in kochendem Weingeist gelöst werden, aus welchem bei langsamem Erkalten zuerst die Modification a, dann beim Verdunsten Gemenge von a und b herauskrystallisiren; beide Modificationen werden durch wiederholte Behandlung mit Aether getrennt, in welchem sich die Modification b sogleich, die Modification a langsam löst.

Modification a. — Durchsichtige, glasglänzende rhombische Blätter, ohne Geruch, spröde und zerreiblich, bei 160° schmelzend und beim Erkalten krystallinisch erstarrend, in einem Luftstrome unverändert flüchtig. Sie ist kaum in kaltem, wenig in kochendem Weingeist, etwas mehr in Aether, wenig in kaltem, leichter in kochendem Steinöl löslich. Diese Modification liefert bei der Destillation für sich und beim Kochen mit weingeistigem Kali oder weingeistigem Ammoniak verschiedene Modificationen des Bichlornaphtalins, wird bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure in Phtalsäure und Oxalsäure verwandelt, von heisser rauchender Schwefelsäure unter Salzsäureentwickelung in eine Sulfosäure übergeführt, deren Bariumsalz leicht löslich ist, von Kalium unter schwacher Explosion zersetzt und liefert beim Kochen mit weingeistigem Schwefelammonium eine in Weingeist lösliche, Schwefel, Chlor und Sauerstoff enthaltende Verbindung.

Modification b. — Kleine, oft zu Kugeln vereinigte Blätter, die sich leicht in Weingeist und Aether lösen und bei der Destillation für sich oder beim Kochen mit weingeistigem Kali Naphtalinbichlorür liefern.

Chlornaphtalinbichlorür, $C_{10}H_7Cl_5$ (Laurent). — Die beiden vorhergehenden Verbindungen werden mit Chlor behandelt. —

Das Oel, aus welchem nach Zusatz von Aether sich in niedriger Temperatur das Naphtalinchlorür abgeschieden hat, wird nach vollständigr Verjagung des Aethers zwei bis drei Tage mit Chlorgas behandelt. Nach Zusatz einiger Tropfen Aethers entsteht an einem kühlen Orte ein Niederschlag, der aChlornaphtalinbichlorür zuweilen gemengt mit Naphtalinbichlorür ist. Beim freiwilligen Verdunsten ihrer ätherischen Lösung werden sie in Krystallen erhalten, die dann durch Auslesen leicht getrennt werden können, da das aChlornaphtalinchlorür in weit grösseren Krystallen anschiesst. — In der Mutterlauge, aus welcher sich aChlornaphtalinbichlorür abgesetzt hat, ist noch öliges bChlornaphtalinbichlorür.

Modification a. — Sie krystallisirt aus Aether in wasserhellen, rhombischen Säulen, aus Weingeist in ganz anderen, schiefen rhombischen Säulen, löst sich wenig in Weingeist, leicht in Aether, schmilzt bei 105°, erstarrt nach vollständigem Schmelzen langsam bei 84° zu einer warzigen Masse, nach unvollständigem Schmelzen rasch bei 105° zu schönen Tafeln, zerlegt sich bei der Destillation oder beim Kochen mit weingeistigem Kali in Salzsäure und Trichlornaphtalin und giebt beim Kochen mit Salpetersäure Phtalsäure, Oxalsäure, Chloroxynaphtylsäure und Chloroxynaphtylchlorür. — Modification b verhält sich bei der Destillation und beim Kochen mit weingeistigem Kali wie Modification a.

Bichlornaphtalinbichlorür, $\text{Ɵ}_{10}H_6Cl_6$ (Laurent). — Es bildet sich bei Behandlung des Bichlornaphtalins mit Chlor, und zwar entstehen verschiedene Modificationen aus den verschiedenen Modificationen des Bichlornaphtalins.

Modification a. — Geschmolzenes Bichlornaphtalin wird mit Chlor behandelt und das Product aus Aether umkrystallisirt. — Kleine, schiefe rhombische Säulen, die sich wenig in Weingeist und Aether lösen, bei 141° schmelzen und bei der Destillation oder beim Kochen mit weingeistigem Kali in Salzsäure und Quadrichlornaphtalin zerfallen.

Modificationen b und c entstehen aus den Modificationen a und b des Bichlornaphtalins bei Behandlung mit Chlor und sind ölige Flüssigkeiten, die sich bei der Destillation und beim Kochen mit weingeistigem Kali wie die Modification a verhalten.

Chlornaphtalin, $\text{Ɵ}_{10}H_7Cl$ (Laurent, Ann. 8, 8). — Naphtalinchlorür wird mit weingeistigem Kali gekocht, Wasser zugefügt und das abgeschiedene Chlornaphtalin destillirt. — Ohne Zersetzung destillirendes, farbloses Oel, das mit heisser Schwefelsäure Chlorsulfonaphtalinsäure bildet.

Bichlornaphtalin, $\text{Ɵ}_{10}H_6Cl_2$ (Laurent, Ann. 8, 8; 76, 299). — Es sollen nicht weniger als sieben Modificationen existiren, die aus den beiden Modificationen des Naphtalinchlorürs bei der Destillation, oder Kochen mit weingeistigem Kali, oder bei Behandlung des Binitronaphtalins mit Chlor entstehen.

Das aNaphtalinbichlorür wird destillirt; aus dem öligen Destillat scheiden sich zuerst rhombische Tafeln ab: aBichlornaphtalin, dann Nadeln: bBichlornaphtalin; das decantirte Oel ist cBichlornaphtalin. Bei vier- bis fünfmaliger Destillation des aNaphtalinchlorürs entsteht öliges dBichlornaphtalin.

Modification a. — Farblose, rhombische Tafeln, bei 101° schmelzend und beim Erkalten zu einer schuppigen Masse erstarrend, unzersetzt destillirbar, leicht löslich in Weingeist und Aether.

Modification b. — Lange, durchsichtige Nadeln, bei 51° schmelzend, bei 44° zu einer faserigen Masse wieder erstarrend, unzersetzt destillirbar, leicht löslich in Weingeist und Aether.

Modification c und d. — Unzersetzt destillirbare Oele.

Das a Naphtalinbichlorür wird anhaltend mit weingeistigem Kali gekocht, mit Wasser ein Oel gefällt, das nach dem Waschen und Trocknen allmälig zu einer weissen Masse erstarrt. Diese wird zwischen Papier abgepresst und in Aetherweingeist gelöst, worauf bei — 5° bis — 10° aus der Lösung e Bichlornaphtalin krystallisirt und beim Verdunsten der abgegossenen weingeistigen Mutterlauge f Bichlornaphtalin anschiesst.

Modification e. — Farblose Blättchen oder lange Nadeln, bei 28° bis 30° schmelzend, bei 18° bis 20° wieder zu einer perlglänzenden Masse erstarrend, unzersetzt destillirbar, leicht löslich in Weingeist und Aether.

Modification f. — Glänzende, sehr deutliche Säulen, bei 31° schmelzend, unzersetzt destillirbar.

Ueber geschmolzenes Binitronaphtalin wird Chlor geleitet, so dass ersteres im Ueberschuss bleibt; durch Waschen mit wenig Aether wird ein öliges Product ($C_{10}H_6Cl_4$?) entfernt und dem Rückstand mit mehr Aether g Bichlornaphtalin entzogen.

Modification g. — Sublimirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 35° und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln, ist von allen Modificationen am schwersten in Weingeist und Aether löslich.

Trichlornaphtalin, $C_{10}H_5Cl_3$ (Laurent, Ann. 76, 300. Zinin, Journ. f. prakt. Chem. 27, 152). — Auch von dieser Verbindung sind sieben Modificationen beschrieben.

Modification a. — Bei anhaltendem Einleiten von Chlor im Sonnenlicht in rohes Naphtalinchlorür soll öliges $C_{10}H_6Cl_4$ gemengt mit festem Chlorür entstehen; beim Lösen in Aether und Abkühlen der Lösung scheiden sich die festen Chlorüre ab und das aus der ätherischen Mutterlauge gewonnene $C_{10}H_6Cl_4$ liefert bei der Destillation oder bei anhaltendem Kochen mit weingeistigem Kali a Trichlornaphtalin. — Auch bei Behandlung des Nitro- und Binitronaphtalins mit Chlor in der Wärme entsteht diese Modification.

Aus kochendem Weingeist krystallisirt das a Trichlornaphtalin in biegsamen, seideglänzenden Krystallen, aus ätherischer Lösung bei langsamem Verdunsten in langen, sechsseitigen Säulen, ist weich wie Wachs, schmilzt bei 74° bis 75°, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist unzersetzt destillirbar; in Aether ist es leicht, in Weingeist schwer löslich. Von Salpetersäure wird es nicht angegriffen.

Modification b. — Ueber geschmolzenes e Bichlornaphtalin wird Chlor geleitet und das Product aus Aetherweingeist umkrystallisirt. — Sechsseitige, wachsweiche Nadeln, bei 66° schmelzend, krystallinisch erstarrend, unzersetzt destillirbar, sehr löslich in Aether und leichter löslich in Weingeist als Modification a.

Modification c. — a Chlornaphtalinbichlorür wird destillirt, aus dem Destillat mit wenig Aether a Trichlornaphtalin entfernt und der aus c Trichlornaphtalin bestehende Rückstand aus Aetherweingeist umkrystallisirt. — Glänzende Nadeln, bei 88° bis 90° schmelzend, zu einer anfangs weichen,

allmälig hart werdenden Krystallmasse erstarrend, unzersetzt destillirbar, leicht in Aether, weniger in Weingeist löslich.

Modification d. — a Chlornaphtalinbichlorür wird mit weingeistigem Kali gekocht, mit Wasser gefällt, aus dem Niederschlage mit wenig Aether a Trichlornaphtalin entfernt, der Rückstand in Aetherweingeist gelöst, woraus bei freiwilligem Verdunsten zuerst d Trichlornaphtalin, zuletzt e Trichlornaphtalin anschiesst. — Glänzende, spröde, nicht elastische Säulen, bei 69° bis 70° schmelzend, unzersetzt destillirbar, leicht in Aether, weniger in Weingeist löslich.

Modification e. — Lange, elastische Nadeln, bei 78° bis 80° schmelzend.

Modification f (?). — Ein Gemenge von Naphtalinchlorür und Chlornaphtalinbichlorür wird mit weingeistigem Kali gekocht und der mit Wasser entstandene Niederschlag mit wenig Aether gewaschen, welcher die Modification f zurücklässt. — Seideglänzende, erst bei etwa 160° schmelzende Nadeln, leicht in Weingeist, weniger in Aether löslich.

Modification g. — Das bei Behandlung des Naphtalinchlorürs mit Chlor entstehende Oel wird gelinde mit rauchender Schwefelsäure erwärmt, die Lösung mit Wasser vermischt, der nach einigen Stunden entstandene Niederschlag mit Wasser und Weingeist gewaschen und in Aether gelöst und der beim Verdunsten sich bildende Absatz einige Mal aus Aether und Aetherweingeist umkrystallisirt. — Feine Nadeln, bei 93° schmelzend und beim Erkalten zu einer krystallinischen, anfangs weichen, später hart werdenden Masse erstarrend, unzersetzt destillirbar, weniger in Aether, aber leichter in Weingeist löslich als a Trichlornaphtalin.

Quadrichlornaphtalin, $\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_4\mathrm{Cl}_4$ (Laurent). — Es sollen vier Modificationen dieser Verbindung vorkommen.

Modification a. — Geschmolzenes a Trichlornaphtalin wird mit Chlor behandelt; oder Naphtalinbichlorür in der Wärme mit Chlor behandelt, bis die Masse bei gelindem Abkühlen erstarrt, und das Product mehreremal aus kochendem Weingeist umkrystallisirt; oder Bichlornaphtalinbichlorür wird destillirt und dem Destillat mit Aether a Quadrichlornaphtalin entzogen, welches b Quadrichlornaphtalin zurücklässt. — Lange, weisse oder gelbliche, wachsweiche Nadeln, bei 106° schmelzend, wieder krystallinisch erstarrend, in höherer Temperatur sublimirend, sehr wenig in heissem Weingeist und auch viel weniger in Aether löslich als Trichlornaphtalin.

Modification b. — Wird zugleich mit voriger Modification erhalten und krystallisirt in stark glänzenden Säulen, die bei 125° schmelzen, beim Erkalten zu Nadeln erstarren, unzersetzt destilliren und sehr wenig in Aether löslich sind.

Modification c. — Das d Bichlornaphtalin wird längere Zeit, zuletzt in der Wärme mit Chlor behandelt, mit einem halben Volum Aether vermischt, die vom Niederschlage abgegossene ätherische Lösung verdunstet und das zurückbleibende Chlorür mit oft erneuertem weingeistigem Kali gekocht oder destillirt; das Product wird zwischen Papier gepresst, mit Aetherweingeist ausgekocht und destillirt. — Mikroskopische, seideglänzende Nadeln, die bei 170° schmelzen, strahlig krystallinisch erstarren, kaum in heissem Weingeist und Aether und in kaltem Steinöl, leicht in kochendem Steinöl löslich sind und daraus in langen Nadeln anschiessen.

Modification d. — aBichlornaphtalinbichlorür wird mit weingeistigem Kali gekocht, der mit Wasser gebildete Niederschlag mit Aether und Weingeist gewaschen und aus heissem Aether umkrystallisirt. — Warzenförmig gruppirte, sehr feine Nadeln, bei 125° schmelzend und zu einer undurchsichtigen Masse erstarrend, sehr wenig in heissem Weingeist und Aether und in kaltem Steinöl, etwas mehr in heissem Steinöl löslich.

Sexchlornaphtalin, $\text{Є}_{10}H_2Cl_6$ (Laurent). — Ueber aTrichlornaphtalin wird anhaltend Chlor in höherer Temperatur geleitet. — Wachsweiche, sechsseitige Säulen, die bei 143° schmelzen, unzersetzt destilliren, kaum in Weingeist, in etwa 20 Th. Aether und leichter in Steinöl löslich sind und beim Kochen mit Salpetersäure in Perchloroxynaphtylchlorür verwandelt werden.

Perchlornaphtalin, $\text{Є}_{10}Cl_8$ (Laurent). — Das aTrichlornaphtalin wird lange mit Chlor behandelt, noch beigemengtes Sexchlornaphtalin mit Aether entfernt und der Rückstand aus siedendem Steinöl umkrystallisirt. — Gelbliche, leicht zerbrechliche Säulen, die bei 172° schmelzen, sich unzersetzt verflüchtigen und sich wenig in heissem Weingeist und Aether lösen.

Perchlornaphtalinchlorür, Chlorkohlenstoff von Julin, $\text{Є}_{10}Cl_{10}$ (Julin, Phillips und Faraday, 1821, Ann. de Chim. et de Phys. 18, 269. Regnault, ibid. 70, 104; 71, 381. Berthelot, Ann. 108, 199). — Es wurde zufällig von Julin bei der Bereitung der Salpetersäure durch Destillation von rohem Salpeter mit calcinirtem Eisenvitriol in gusseisernen Retorten erhalten und setzte sich in den Verbindungsröhren der vorgelegten Woulf'schen Flasche ab. — Nach Regnault entsteht es, wenn man Chloroform oder Chlorkohlenstoff Є_2Cl_4 durch ein starkglühendes, mit Porzellanstücken gefülltes Porzellanrohr leitet, und wird durch Lösen in Aether und Sublimation gereinigt. — Weisse, zarte, seideglänzende Nadeln, die eigenthümlich riechen, sich leicht in heissem Weingeist, Aether und Terpentinöl lösen, schon bei 120° sublimiren, zwischen 175° und 200° schmelzen und kochen, beim Durchleiten durch ein rothglühendes, mit Bergkrystallstücken gefülltes Porzellanrohr in Kohle und Chlorgas zerfallen und beim Erhitzen mit Kalium, Phosphor, Eisen und Zinn unter Abscheidung von Kohle Chlorverbindungen liefern. — Wird das Perchlornaphtalinchlorür mit Wasserstoff durch ein rothglühendes, mit Bimstein gefülltes Glasrohr geleitet, so bildet sich viel Naphtalin. — Die Formel dieser Verbindung wurde früher Є_2Cl_2 genommen, nach Berthelot ist sie wahrscheinlicher $\text{Є}_{10}Cl_{10}$.

Beim Zusammenbringen des Broms mit überschüssigem Naphtalin entsteht unter heftiger Einwirkung Bromnaphtalin, $\text{Є}_{10}H_7Br$, ein farbloses, unzersetzt siedendes Oel. — Wird dagegen so lange Brom hinzugefügt, als noch Bromwasserstoff entweicht, so bildet sich Bibromnaphtalin, $\text{Є}_{10}H_6Br_2$, das aus heissem Weingeist in langen, weissen Nadeln anschiesst, beim Erhitzen schmilzt, bei 59° wieder zu einer faserigen Masse erstarrt, unzersetzt flüchtig ist und sich leicht in Weingeist und Aether löst. — Beim Erhitzen mit überschüssigem Brom

wird aus dieser Verbindung **Tribromnaphtalin**, $\mathrm{C_{10}H_5Br_3}$, gebildet, das in feinen, gelben Nadeln krystallisirt, bei etwa 60° schmilzt, sich ziemlich leicht in Aether, wenig in Weingeist löst. — Wird das Bibromnaphtalin mit Brom übergossen, so scheiden sich zuweilen die Verbindungen $\mathrm{C_{10}H_5Br_5}$ und $\mathrm{C_{10}H_6Br_6}$ nach einigen Stunden als weisses Pulver ab. Beim Auskochen mit Aether löst sich zuerst vorzugsweise die erstere und setzt sich bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in mikroskopischen, nicht unzersetzt destillirbaren Nadeln ab; während die zweite in kochendem Aether sehr wenig lösliche Verbindung in rhombischen Tafeln anschiesst und bei der Destillation in Bromwasserstoff und **Quadribromnaphtalin**, $\mathrm{C_{10}H_4Br_4}$, zerfällt. — Das Destillat wird mit Aether gewaschen, in einem zugeschmolzenen Glasrohr mit Aether auf 100° erhitzt und nach dem Erkalten die kurzen, glänzenden Säulen des Quadribromnaphtalins von einer in sehr feinen Nadeln krystallisirenden Substanz (vielleicht eine andere Modification des Quadribromnaphtalins) ausgelesen. — Das Quadribromnaphtalin ist unzersetzt flüchtig und wenig löslich in Weingeist und Aether. — Wird endlich das Bibromnaphtalin anhaltend in der Wärme und zuletzt im Sonnenlichte mit Brom behandelt, so entsteht die Verbindung $\mathrm{C_{10}H_7Br_5}$, die sich wenig in Aether löst, daraus in Säulen krystallisirt und sich bei der Destillation in Bromwasserstoff und eine andere Substanz zersetzt.

Von Verbindungen, die zugleich Brom und Chlor enthalten, hat Laurent die folgenden untersucht.

1. $\mathrm{C_{10}H_7BrCl_2}$. — Chlor wird in Bromnaphtalin geleitet, wenig Aether zugemischt, und das sich abscheidende Krystallpulver in vielem kochenden Aether gelöst. — Rhombische, bei 165° schmelzende und wieder krystallinisch erstarrende Tafeln, die sich bei der Destillation zersetzen.

2. $\mathrm{C_{10}H_8BrCl_3}$. — b Naphtalinbichlorür wird 48 Stunden mit Brom übergossen stehen gelassen, das Product mit warmem Weingeist gewaschen und aus kochendem Aether umkrystallisirt. — Farblose Säulen, die sich bei der Destillation und mit weingeistigem Kali zersetzen.

3. $\mathrm{C_{10}H_6Br_2Cl_4}$. — Chlor wird über geschmolzenes Bibromnaphtalin geleitet und das ölige Product mit etwas Aether vermischt, woraus sich ein Krystallpulver abscheidet. — In Weingeist und Aether wenig lösliche, lange Säulen, die bei etwa 155° schmelzen, wieder krystallinisch erstarren, bei der Destillation Quadrichlornaphtalin, b $\mathrm{C_{10}H_4BrCl_3}$, Brom und eine Wasserstoffsäure entwickeln und auch von weingeistigem Kali zersetzt werden.

4. $\mathrm{C_{10}H_6Br_4Cl_2}$. — In einem fest verschlossenen Gefässe lässt man Bichlornaphtalin mit Brom übergossen stehen, wäscht die krystallinisch gewordene Masse mit Aether und krystallisirt aus heissem Weingeist oder Aether. — Kleine, glänzende Krystalle, wenig löslich in Weingeist und Aether, etwas über 100° schmelzend und unter Bromentwickelung in $\mathrm{C_{10}H_6Cl_2}$ übergehend und von kochendem weingeistigem Kali nur schwierig zersetzt werdend.

5. $\mathrm{C_{10}H_6Br_5Cl}$. — Chlornaphtalin wird mit überschüssigem Brom übergossen und die in der Ruhe sich bildenden Krystalle aus kochendem Aether umkrystallisirt. — Stark glänzende Säulen, die schon bei 100° Brom

entwickeln, bei 110° schmelzen und unter Verlust von Brom und Bromwasserstoff ein beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel hinterlassen.

6. $C_{10}H_5Br_2Cl_5$. — Chlor lässt man auf die Verbindung 3 einwirken. — In Aether wenig lösliche Säulen, die gegen 150° schmelzen, tafelförmig wieder erstarren, bei der Destillation zersetzt werden und beim Kochen mit weingeistigem Kali die Verbindung $C_{10}H_3Br_2Cl_3$ liefern.

7. $C_{10}H_5BrCl_2$. — eBichlornaphtalin wird mit Brom übergossen in einem unvollkommen verschlossenen Glase mehrere Tage stehen gelassen, das Product mit wenig Weingeist und Ammoniak gewaschen und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. — Farblose Nadeln von Wachsconsistenz, die bei 80° schmelzen, krystallinisch wieder erstarren, unzersetzt destilliren, sich ziemlich in Weingeist, leicht in Aether lösen.

8. $C_{10}H_4BrCl_3$. — Modification a. Das aTrichlornaphtalin wird mit Brom übergossen mehrere Tage der Sonne ausgesetzt und das Product aus Aetherweingeist umkrystallisirt. — Farblose Säulen von Wachsconsistenz, welche nach dem Schmelzen bei 105° bis 106° zu mikroskopischen Rosetten erstarren und unzersetzt destilliren. — Modification b. Ueber erhitztes Bibromnaphtalin wird Chlor geleitet, das ölige Product mit Aether vermischt und die sich in der Ruhe abscheidenden Krystalle mit weingeistigem Kali gekocht. — Aus Aetherweingeist in schönen Säulen von Wachsconsistenz anschiessend, die nach dem Schmelzen bei 110° wieder erstarren, unzersetzt flüchtig sind, sich kaum in Weingeist, ziemlich in Aether lösen. — Modification c. Die Verbindung 4 wird destillirt, das Destillat mit Aether ausgezogen und der Rückstand in kochendem Aether gelöst. — Kleine, glänzende Säulen, wenig löslich in Weingeist und siedendem Aether.

9. $C_{10}H_4Br_2Cl_2$. — Modification a. Das aBichlornaphtalin wird mit Brom übergossen, das Product mit Aether gewaschen und aus heissem Aether umkrystallisirt. — Kleine, glänzende Säulen, die gegen 170° schmelzen und kaum in heissem Weingeist und Aether löslich sind. — Modification b. Bibromnaphtalin wird mit Chlor behandelt. — Kleine, bei 160° schmelzende Säulen, kaum löslich in Weingeist und Aether.

10. $C_{10}H_3Br_2Cl_3$. — Modification a. Die Verbindung 6 wird mit weingeistigem Kali gekocht und das sich abscheidende Pulver aus Aether oder Steinöl umkrystallisirt. — Kleine, glänzende Säulen, die nach dem Schmelzen bei 165° krystallinisch erstarren und unzersetzt flüchtig sind. — Modification b. Naphtalinbichlorür wird mit Brom übergossen 4 Wochen dem Sonnenlicht ausgesetzt und das Product mit Aether gewaschen. — In Aether fast unlösliches weisses Pulver, das beim Erhitzen schmilzt und wieder krystallinisch erstarrt.

§. 545. Nitronaphtalin, $C_{10}H_7(NO_2)$ (Laurent 1835. Marignac, Ann. 38, 1). — Naphtalin lässt man mit dem Sechsfachen Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. übergossen 5 bis 6 Tage unter häufigem Umrühren stehen und wäscht dann das Product mit Wasser. — Oder man kocht Naphtalin 15 bis 20 Minuten mit Salpetersäure, bis ein gelbes Oel entstanden ist, das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt; die Krystallmasse wird abgepresst und aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Das Nitronaphtalin krystallisirt in

rhombischen Säulen, ist schwefelgelb und zerbrechlich, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether, schmilzt bei 43° und sublimirt stärker erhitzt in kleinen Nadeln. — Es wird von Chlor und Brom in Chlor- und Bromsubstitute des Naphtalins verwandelt, giebt beim Kochen mit Salpetersäure Binitronaphtalin, mit übermangansaurem Kalium salpetersaures und phtalsaures Kalium, mit rauchender Schwefelsäure Nitrosulfonaphtalinsäure. — Von Kalium wird es bei 43° unter Feuererscheinung zersetzt, von kochender, wässriger Kalilauge nur etwas gebräunt, von weingeistiger bei anhaltendem Kochen zersetzt; beim Erhitzen mit Kalk- oder Barythydrat gehen Ammoniak, Naphtalin, ein Oel und eine in Nadeln sublimirende Substanz (Naphtase) über; bei anhaltendem Erhitzen mit einem Brei von Kalihydrat und Kalkhydrat im Wasserbade entstehen Nitrophtalin und Nitrophtalinsäure. — Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Eisenfeile und Essigsäure verwandeln das Nitronaphtalin in Naphtalidin, schwefligsaures Ammonium verwandelt es in zwei isomerische Säuren, Thionaphtamsäure und Naphtionsäure.

Die bei der Destillation des Nitronaphtalins mit 8 bis 10 Proc. Kalk- oder Barythydrat auftretende Naphtase ist nach dem Waschen mit Aether gelb, bildet bei 250° gelbe Dämpfe, die sich in langen, gelben Nadeln absetzen, schmilzt über 250° und geräth in's Kochen, löst sich nicht in Wasser und Weingeist, kaum in Aether. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_8O$.

Binitronaphtalin, $C_{10}H_6(NO_2)_2$ (Laurent. Marignac l. c.). — In kochende Salpetersäure wird allmälig Naphtalin eingetragen, so lange es sich noch löst, und das beim Erkalten sich abscheidende Binitronaphtalin mit Wasser und Weingeist gewaschen. — Es krystallisirt aus Salpetersäure in rhombischen Säulen, aus kochendem Weingeist in feinen, gelblichen Nadeln, schmilzt bei 185°, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unverändert, zersetzt sich bei raschem Erhitzen mit Heftigkeit und löst sich wenig in Weingeist und Aether. — Chlorgas entwickelt aus dem Binitronaphtalin in der Wärme rothe Dämpfe und bildet Chlorüre des Naphtalins, kochende Salpetersäure verwandelt es in Trinitronaphtalin, wässriges Kali greift es kaum an, weingeistige Kalilösung zersetzt es beim Kochen unter Ammoniakentwickelung und Salpetersäure fällt dann aus der Lösung eine braune, humusartige Substanz, Kalkhydrat entwickelt bei der Destillation Ammoniak und ein braunes Oel, Schwefelammonium reducirt es zu Seminaphtalidin ($C_{10}H_{10}N_2$) oder zu Ninaphtylamin ($C_{10}H_8N_2O$) und Zink und Salzsäure verwandeln es in Nitrosonaphtylin ($C_{10}H_8N_2O$).

Binitrobromnaphtalin, $C_{10}H_5Br(NO_2)_2$ (Laurent, Ann. 76, 300). — Bibromnaphtalin wird mit Salpetersäure bis zur Lösung gekocht, mit Wasser ein Oel gefällt, und dieses nach dem Erstarren aus Aetherweingeist umkrystallisirt. — Es ist gelb, leicht in Aether, weniger in Weingeist löslich und verpufft beim Erhitzen.

Trinitronaphtalin, $C_{10}H_5(NO_2)_3$ (Laurent, Marignac l. c.). — Man hat 3 Modificationen unterschieden.

Modification a. — Naphtalin wird mehrere Tage mit Salpetersäure gekocht, die Krystallmasse mit Aether gewaschen und der Rückstand in so viel

heissem Weingeist gelöst, dass beim Erkalten etwa die Hälfte gelöst bleibt. Beim freiwilligen Verdunsten liefert diese Lösung rhombische Blättchen der Modification a gemengt mit Nadeln, die durch Schütteln und Abgiessen und wiederholtes Umkrystallisiren entfernt werden. — Blassgelbe, rhombische Tafeln, die bei 210⁰ schmelzen, wieder faserig erstarren, in geringer Menge unzersetzt verflüchtigt werden können, beim Erhitzen im Rohr sich zersetzen, in heisser Salpetersäure oder Schwefelsäure löslich, in kochendem Weingeist wenig löslich sind. Von Chlor werden sie zersetzt, gegen weingeistiges Kali verhalten sie sich wie Binitronaphtalin, in weingeistigem Schwefelammonium lösen sie sich mit rother Farbe und beim Abdestilliren der Flüssigkeit bleibt ein Rückstand, der mit kochendem Wasser eine rothe Lösung liefert, aus welcher sich beim Erkalten ein rothbraunes, nicht basisches Pulver absetzt.

Modification b. — Naphtalin oder die Rückstände von der Darstellung der anderen Nitroverbindungen werden 5 bis 6 Tage mit Salpetersäure gekocht und die beim Erkalten sich abscheidenden Nadeln mit Salpetersäure, Wasser und Weingeist gewaschen. — Farblose oder schwach gelbliche Nadeln, die bei 215⁰ schmelzen, auf dem Platinblech sich unzersetzt zu verflüchtigen scheinen, beim Erhitzen im verschlossenen Gefäss sich zersetzen, sich von allen Nitroverbindungen am schwierigsten in Weingeist und Aether lösen und sich gegen weingeistiges Kali wie die Modification a verhalten.

Modification c. — In einer Retorte wird Naphtalin mehrere Tage mit Salpetersäure unter Nachgiessen letzterer gekocht, der unlösliche Rückstand mit Wasser gewaschen, zerrieben und mit kaltem Aether gewaschen. — Scheidet sich aus kochendem Weingeist als blassgelbes, krystallinisches Pulver ab, schmilzt etwas über 100⁰, kann bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigt werden, zersetzt sich bei raschem Erhitzen, löst sich wenig in kochendem Weingeist und Aether. — Von den kaustischen und kohlensauren Alkalien wird es mit rother Farbe gelöst, beim Erhitzen entweicht Ammoniak und Säuren fällen aus der Lösung einen braunschwarzen Niederschlag.

§. 546. Sulfonaphtalin, $\left.\begin{matrix} \mathrm{C}_{10}H_7 \\ S''O_2 \\ \mathrm{C}_{10}H_7 \end{matrix}\right\}$ (Berzelius, Ann. 28, 9. Gericke, Ann. 100, 216). — Auf Naphtalin wird Schwefelsäureanhydrid geleitet, die rothe Masse mit Wasser behandelt und das darin Unlösliche durch anhaltendes Kochen mit Wasser vom Naphtalin befreit; der Rückstand tritt an kalten Weingeist Sulfonaphtalin ab, das beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisirt. — Weisse, blättrige Warzen, die bei 90⁰ bis 95⁰ schmelzen, zu einer gummiartigen Masse wieder erstarren, bei stärkerem Erhitzen theilweise unverändert sublimiren, nach Berzelius leicht, nach Gericke kaum löslich in kaltem Weingeist sind, von weingeistigem Kali in höherer Temperatur nicht, dagegen von rauchender Salpetersäure zersetzt werden.

Berzelius beschreibt unter dem Namen Sulfonaphtalid eine Verbindung $\mathrm{C}_{24}H_{20}SO_2$, die zugleich mit dem Sulfonaphtalin entstehen soll und sich namentlich durch höher liegenden Schmelzpunkt und geringere Löslichkeit in Weingeist von diesem unterscheidet.

Sulfonaphtalinsäure, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\ S''O_2\\ H\end{matrix}\right\}O + H_2O$ (Faraday, Schweigg. Journ. 47, 355 und 459. Berzelius, Ann. 28, 9. Regnault, Journ. f. prakt. Chem. 12, 99. Liebig und Wöhler, Pogg. Ann. 24, 169. Laurent, Ann. 72, 297. Kimberly, Ann. 114, 129). — In auf 100° erwärmte concentrirte Schwefelsäure wird in kleinen Portionen so lange Naphtalin eingetragen, bis nach einer halben Stunde Wasser in der Flüssigkeit einen Niederschlag von Naphtalin hervorbringt, darauf mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Barium neutralisirt, das Filtrat concentrirt, mit 2 Volum Weingeist vermischt, nach einigen Stunden vom abgeschiedenen disulfonaphtalinsauren Barium filtrirt, aus dem Filtrat durch Destillation der grösste Theil des Weingeistes entfernt, worauf beim Erkalten sulfonaphtalinsaures Barium herauskrystallisirt; das Salz wird mit der gerade hinreichenden Menge Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet.

Die syrupdicke Säure erstarrt nach einiger Zeit zu einer unregelmässigen Krystallmasse, die bei 85° bis 90° schmilzt und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt; beim Schmelzen entweicht Krystallwasser, zugleich tritt Zersetzung ein, bei 120° ist schon Naphtalin durch den Geruch wahrzunehmen und bei stärkerem Erhitzen bleibt unter Aufblähen eine voluminöse Kohle. Die Säure ist zerfliesslich, löslich in Weingeist, den flüchtigen und fetten Oelen, wenig in Aether. — Von Salpetersäure wird sie in Nitro- und Dinitrosulfonaphtalinsäure verwandelt; beim Kochen mit Kalilauge tritt keine Veränderung ein, nach dem Erhitzen mit Kalihydrat, bis sich die Masse dunkel färbt, entwickelt Salzsäure schweflige Säure. — Die Salze der Sulfonaphtalinsäure sind in Wasser und meistens auch in Alkohol löslich.

Sulfonaphtalinsaures Kalium, $2(C_{10}H_7KSO_3) + H_2O$, krystallisirt in kleinen, weissen, sehr glänzenden Blättchen. — Sulfonaphtalinsaures Barium, $2(C_{10}H_7BaSO_3) + H_2O$, schiesst aus siedendem Weingeist in grossen Schuppen an, die beim Trocknen zu einer silberglänzenden Masse zusammenkleben, erst bei 160° das Krystallwasser verlieren und auf dem Platinblech mit glänzender Flamme verbrennen. — Sulfonaphtalinsaures Blei, $C_{10}H_7PbSO_3$, gleicht dem Bariumsalz, ist aber noch leichter löslich. Wird die Lösung längere Zeit mit Bleioxyd gekocht, so setzen sich beim Erkalten krystallinische Flocken ab, $2C_{10}H_7PbSO_3 + Pb_2O$. Bei noch längerem Kochen mit Bleioxyd fällt ein weisses, fast unlösliches Pulver: $2C_{10}H_7PbSO_3 + 3Pb_2O$. — Sulfonaphtalinsaures Silber, $C_{10}H_7AgSO_3$, besteht aus glimmerartigen, leicht löslichen Blättchen, deren Lösung bei anhaltendem Kochen eine schwarze Masse abscheidet.

Sulfonaphtalinsäure-Aethyläther, $C_{10}H_7(C_2H_5)SO_3$. — Das Chlorür der Sulfonaphtalinsäure wird mit (2 Mol.) absolutem Alkohol auf 100° erwärmt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand in Aether gelöst und die Lösung mit Thierkohle mehrere Tage stehen gelassen, worauf sie beim Verdunsten den Aether farblos zurücklässt. — Er ist dickflüssig, wird selbst bei — 8° bis — 10° nur zähe, krystallisirt aber schon nach mehreren Tagen bei + 5° bis 12° zu warzenförmig vereinigten Blättchen, wenn bei seiner Darstellung nie über 50° erwärmt, dagegen erst nach mehreren Wochen, wenn er wie oben beschrieben dargestellt wurde; er ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether, zersetzt sich bei der Destillation (Kimberly).

Sulfonaphtalinchlorür, $C_{10}H_7SO_2, Cl$. — Trocknes sulfonaphtalinsaures Natrium (1 Mol.) wird mit Phosphorchlorid (1 Mol.) zusammengerieben, die sich stark erhitzende Masse nach dem Erkalten mit Wasser zerrieben, bis alles Chlornatrium und Phosphoroxychlorid fortgenommen sind, der Rückstand zwischen Fliesspapier getrocknet, in reinem Aether gelöst und das Chlorür durch Verdunsten der filtrirten Lösung rein gewonnen. — Weisse, rhombische, geruchlose Blätter, äusserst leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich, mit Alkohol den Aether bildend, bei 65⁰ schmelzend, bei 120⁰ sich zersetzend und wie es scheint bei der Destillation in geringer Menge unzersetzt übergehend (Kimberly).

Sulfonaphtalinamid, $\left.\begin{array}{r} C_{10}H_7SO_2 \\ H \\ H \end{array}\right\} N$. — Das Chlorür wird mit Ammoniakflüssigkeit zerrieben und die hellgelb gewordene Masse nach dem Auswaschen mit Wasser aus Weingeist umkrystallisirt. — Mikroskopische Krystalle, leicht in Aether, Alkohol, mit gelber Farbe in Ammoniak und in Essigsäure und concentrirter Salzsäure löslich, bei 90⁰ bis 100⁰ schmelzend und zu einer durchsichtigen Masse wieder erstarrend. Die weingeistige mit Ammoniak und salpetersaurem Silber vermischte Lösung des Amids setzt beim Verdunsten des Ammoniaks kleine Säulchen der Silberverbindung, $C_{10}H_8AgNSO_2$, ab, die mit Chlorbenzoyl Benzoyl-Sulfonaphtalinamid, $\left.\begin{array}{r} C_{10}H_7SO_2 \\ C_7H_5O \\ H \end{array}\right\} N$, liefert; dieses krystallisirt in kleinen Säulen und die mit Ammoniak vermischte weingeistige Lösung setzt nach Zusatz von salpetersaurem Silber beim Stehen an der Luft eine amorphe Silberverbindung, $\left.\begin{array}{r} C_{10}H_7SO_2 \\ C_7H_5O \\ Ag \end{array}\right\} N$, ab, welche sich in mikroskopische Nadeln verwandelt, wenn man sie aus ihrer ammoniakalisch-weingeistigen Lösung mit wenig überschüssiger Essigsäure abscheidet und mit der Flüssigkeit auf 30⁰ bis 40⁰ erwärmt (Kimberly).

Zugleich mit der Sulfonaphtalinsäure bildet sich eine isomerische Säure, namentlich wenn Schwefelsäure in bedeutendem Ueberschuss angewandt und die Mischung stark erhitzt wurde; beim Neutralisiren mit kohlensaurem Barium scheidet sich ihr Bariumsalz mit dem schwefelsauren Barium aus und wird dem Niederschlage durch kochendes Wasser entzogen. — Das Bariumsalz, $C_{10}H_7BaSO_3$, krystallisirt in kleinen, wasserhellen, büschelförmig vereinigten Säulen und verglimmt beim Erhitzen auf dem Platinblech wie Zunder. Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure bildet eine schuppig krystallisirende, an der Luft nicht feucht werdende Masse (Faraday. Berzelius).

Chlornaphtalinschwefelsäure, $C_{10}H_7ClSO_3$ (Zinin, Journ. f. prakt. Chem. 33, 36). — Chlornaphtalin wird mit 2 Vol. Schwefelsäure eine Viertelstunde auf 140⁰ erhitzt. — Weisse, butterartig krystallinische Masse, die beim Erhitzen schmilzt, sich darauf zersetzt und leicht in Wasser und Weingeist löslich ist. — Das Bariumsalz, $C_{10}H_6ClBaSO_3$, besteht aus mattweissen, schwer löslichen, mikroskopischen Nadeln. — Das Blei- und Silbersalz sind schwer lösliche Niederschläge.

Bichlorsulfonaphtalinsäure, $C_{10}H_6Cl_2SO_3$ (Zinin l. c.). — Wird aus dem Bichlornaphtalin wie die vorige Säure dargestellt, der sie auch sehr gleicht. — Das Bariumsalz, $C_{10}H_5Cl_2BaSO_3$, krystallisirt in hellglänzenden, schwer löslichen kleinen Nadeln; — das Silbersalz, $C_{10}H_5Cl_2AgSO_3$, in schwer löslichen, glänzenden Blättchen.

Trichlorsulfonaphtalinsäure, $C_{10}H_5Cl_3SO_3$ (Laurent, Ann. 72, 298). — Trichlornaphtalin wird in der Wärme in rauchender Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Kalium neutralisirt und die sich bildende gelatinöse Masse durch Erwärmen gelöst und filtrirt; das beim Erkalten in verfilzten, langen, feinen Nadeln sich abscheidende Kaliumsalz wird nach dem Auswaschen wieder in heissem Wasser gelöst, mit essigsaurem Blei gefällt und der Niederschlag mit Schwefelsäure zersetzt. Aus dem heissen Filtrat setzt sich die Trichlorsulfonaphtalinsäure in mikroskopischen Nadeln ab, die aus kochendem Weingeist umkrystallisirt werden. Die Trichlorsulfonaphtalinsäure fällt aus vielen schwefelsauren oder salpetersauren Salzen trichlorsulfonaphtalinsaure Salze. — Das Bariumsalz, $C_{10}H_4Cl_3BaSO_3$, setzt sich beim Vermischen kochender Lösungen von Chlorbarium und trisulfonaphtalinsaurem Ammonium als gallertartiger Niederschlag ab, der aus mikroskopischen Nadeln besteht.

Quadrichlorsulfonaphtalinsäure, $C_{10}H_4Cl_4SO_3$ (Laurent l. c). — Das Kaliumsalz, $C_{10}H_3Cl_4KSO_3$, fällt in krystallinischen Flocken, wenn Quadrichlornaphtalin in der Wärme in rauchender Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, zum Sieden erhitzt und filtrirt wird.

Bromsulfonaphtalinsäure, $C_{10}H_7BrSO_3$ (Laurent l. c.). — Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6BrKSO_3$, wird durch Auflösen von Bromnaphtalin in erwärmter rauchender Schwefelsäure, Verdünnen der Lösung mit Wasser und Neutralisiren mit kohlensaurem Kalium erhalten; die aus der heiss filtrirten Flüssigkeit sich absetzende Krystallmasse wird in kochendem Weingeist gelöst, aus welchem das Kaliumsalz in Warzen krystallisirt. — Das Bariumsalz, $C_{10}H_6BrBaSO_3$, wird beim Vermischen heisser Lösungen des Kaliumsalzes und Chlorbariums als krystallinischer Niederschlag erhalten.

Bibromsulfonaphtalinsäure, $C_{10}H_6Br_2SO_3$ (Laurent l. c.). — Das Kaliumsalz, $C_{10}H_5Br_2KSO_3$, wird wie das Kaliumsalz der vorigen Säure dargestellt. — Das Bariumsalz, $C_{10}H_5BaSO_3$, ist ein flockiger, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag.

Nitrosulfonaphtalinsäure, $C_{10}H_7(NO_2)SO_3$ (Laurent). — Sie wird sowohl durch Auflösen von Nitronaphtalin in rauchender Schwefelsäure, als auch durch Kochen der Sulfonaphtalinsäure mit Salpetersäure dargestellt. — Beim Verdunsten ihrer Lösung im Vacuum krystallisirt sie in mikroskopischen Blättchen, die in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich sind; Schwefelammonium scheint sie in Naphtionsäure überzuführen. — Das Bariumsalz, $C_{10}H_6(NO_2)BaSO_3$, schiesst in krystallinischen Krusten an. — Das Calciumsalz, $2(C_{10}H_6(NO_2)BaSO_3) + H_2O$, verliert bei 140° das Krystallwasser.

Binitrosulfonaphtalinsäure, $C_{10}H_6(NO_2)_2SO_3$ (Laurent). — Sie entsteht bei längerer Behandlung der Sulfonaphtalinsäure mit Salpetersäure und bildet ein in gelben Nadeln anschiessendes Ammoniumsalz, das von Schwefelammonium in eine Nitrosäure (Nitronaphtionsäure) übergeführt wird.

Disulfonaphtalinsäure, $\left.\begin{array}{l} C_{10}H_6 \\ (SO_2)_2 \\ H_2 \end{array}\right\} O_2$ (Berzelius, Ann. 28, 9.

Laurent, Ann. 72, 297). — Darstellung vergl. Sulphonaphtalinsäure. — Die aus dem Bariumsalze abgeschiedene Säure trocknet beim Verdunsten ihrer Lösung im Vacuum zu einer kalkartig anzufühlenden, blättrig krystallinischen Masse, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich färbt. — Die Salze gleichen den sulfonaphtalinsauren Salzen, sind leicht löslich in Wasser und geben in alkoholischer Lösung mit essigsaurem Blei einen Niederschlag. — Das Bariumsalz, $\text{Є}_{10}H_6Ba_2S_2\Theta_6$, setzt sich beim Verdunsten seiner Lösung in schneeweissen Krusten ab, löst sich sehr langsam in kochendem Wasser und wenig in Weingeist. — Das Bleisalz, $\text{Є}_{10}H_6Pb_2S_2\Theta_6 + 2H_2\Theta$, gleicht dem Bariumsalz und ist vollkommen unlöslich in Weingeist.

§. 547. Cyansäure-Naphtyläther, Naphtalocyansäure, $\left.\begin{matrix}\text{Є}N\\ \text{Є}_{10}H_7\end{matrix}\right\}\Theta$ (Hall. Jahresber. 1858, 350. Hofmann, Ann. de Chim. et de Phys. 54, 204). — Binaphtylcarbamid wird mit Phosphorsäureanhydrid destillirt; Menaphtoximid liefert bei 260° wahrscheinlich ebenfalls diese Verbindung. — Schöne, leicht schmelzbare Krystalle, leicht in Weingeist und Aether, nicht in Wasser löslich und gegen Reagentien sich wie der Cyansäure-Phenyläther (S. 718) verhaltend.

Sulfocyansäure-Naphtyläther, Naphtalosulfocyansäure, $\left.\begin{matrix}\text{Є}N\\ \text{Є}_{10}H_7\end{matrix}\right\}S$ (Hall. Hofmann l. c.). — Binaphtylsulfocarbamid wird mit Phosphorsäureanhydrid destillirt. — Schöne, leicht schmelzbare, eigenthümlich riechende Krystalle, die nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich sind, mit Anilin Phenyl-Naphtylsulfocarbamid, mit Naphtalidin Binaphtylsulfocarbamid bilden.

§. 548. Naphtalidin, Naphtylamin, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_{10}H_7\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$ (Zinin, Ann. 44, 283. Piria, Ann. 78, 62. Delbos, Ann. 64, 370. Béchamp, Ann. 92, 401. Perkin, Ann. 98, 236. Schiff, Ann. 101, 90 und 299; Inauguraldiss. 1857). — Es wurde 1842 von Zinin aus Nitronaphtalin mit Schwefelammonium, später von Béchamp mit Eisenfeile und Essigsäure dargestellt, von Piria durch Zersetzen eines thionaphtamsauren Salzes mit einer Säure oder Destillation des Salzes mit Kalkhydrat und endlich von Schlagdenhaufen durch Erhitzen des Nitronaphtalins mit Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohr auf 160° gewonnen.

Eine weingeistige Lösung von Nitronaphtalin wird auf bekannte Weise mit Schwefelammonium reducirt und entweder die weingeistige Lösung mit Schwefelsäure vermischt, wodurch Schwefel und schwefelsaures Ammonium abgeschieden werden, und aus der überstehenden Flüssigkeit mit mehr Schwefelsäure schwefelsaures Naphtalidin gefällt, aus dem durch Umkrystallisiren und Zersetzen mit Ammoniak reines Naphtalidin gewonnen wird; oder der Weingeist so weit abdestillirt, bis sich zwei Schichten bilden, deren untere — unreines Naphtalidin — destillirt wird. — In einer geräumigen Retorte wird ein Gemenge von Nitronaphtalin (1 Th.) und Eisenfeile (1½ Th.) mit soviel gewöhnlicher Essigsäure übergossen, dass es bedeckt ist, dann bis zum Schmelzen des Nitronaphtalins erwärmt, sobald die Reaction beginnt das Feuer entfernt und wenn kein Uebersteigen mehr zu befürchten ist durch sehr starkes Feuer das Naphtalidin über-

destillirt, welches nach einer der vorhin beschriebenen Methoden gereinigt wird. — Dem Naphtalidin ist häufig noch Phtalidin beigemengt, welche man durch Umwandlung in das schwefelsaure Salz und Umkrystallisiren, wobei das schwerer lösliche schwefelsaure Naphtalidin zuerst anschiesst, von einander trennt.

Das Naphtalidin erscheint aus einem Salze mit Ammoniak abgeschieden in feinen, flachen Nadeln, sublimirt in sehr gelinder Wärme in langen Nadeln, beim Aufbewahren in einem verschlossenen Gefässe in dünnen Blättchen, schmilzt bei 50°, destillirt bei etwa 300° unzersetzt und die blassgelbe Flüssigkeit erstarrt bei 0° zu einer gelblichweissen Krystallmasse; es riecht eigenthümlich unangenehm, schmeckt beissend bitter, lösst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und reagirt nicht alkalisch. — Das Naphtalidin färbt sich an der Luft violett, das sublimirte nur sehr langsam und lässt sich vor Luft und Sonnenlicht geschützt Jahre lang unverändert aufbewahren. Die Salze des Naphtalidins sind weiss meistens krystallisirbar, färben sich an der Luft violett, wahrscheinlich durch Sauerstoffaufnahme, färben Fichtenholz noch intensiver gelb als Anilin und ihre Lösungen geben mit den meisten oxydirenden Körpern — Eisenchlorid, salpetersaurem Silber, Goldchlorid — einen azurblauen, bald purpurfarben werdenden Niederschlag (Oxynaphtalidin).

Salzsaures Naphtalidin, $\mathrm{C_{10}H_9N, HCl}$. Es krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Weingeist in glänzenden Schüppchen, sublimirt bei 200° ohne Zersetzung in schneeartigen Krystallflocken, löst sich ziemlich leicht in Wasser, noch leichter in Weingeist und Aether. — In Platinchlorid scheidet die weingeistige Lösung ein bräunlich gelbes Pulver ab, das sich in Wasser, Weingeist und Aether schwer löst. — Salpetersaures Naphtalidin krystallisirt in kleinen glänzenden Schuppen. — Schwefelsaures Naphtalidin, $2(\mathrm{C_{10}H_9N}), \mathrm{SH_2O_4}$. Weisse, silberglänzende Schüppchen, die bei 100° zu einem leichten, matten Pulver zerfallen, in höherer Temperatur schmelzen und sich zersetzen, in kaltem Wasser und Weingeist schwer, in kochendem Weingeist ziemlich leicht löslich sind. — Oxalsaures Naphtalidin. Neutrales, $2(\mathrm{C_{10}H_9N}), \mathrm{C_2H_2O_4}$. Es besteht aus silberglänzenden, sternförmig vereinigten Blättchen, schmilzt beim Erhitzen in der Retorte und liefert Wasser, gleiche Volume Kohlenoxyd und Kohlensäure, Naphtalin und Carbonaphtalid. — Saures, $\mathrm{C_{10}H_9N, C_2H_2O_4}$. Matte, weisse Warzen. Nach vollständigem Trocknen schmilzt es beim Erhitzen bei etwa 200°, entwickelt dann Wasser, 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Kohlenoxyd und nach vollständigem Schmelzen besteht der Rückstand aus Oxanaphtalid und Carbonaphtalid (Zinin, Ann. 108, 228). Nach Delbos besteht der Rückstand aus Carbonaphtalid.

Das Naphtalidin giebt wie seine Salze mit den meisten Oxydationsmitteln einen azurblauen, bald purpurfarbig werdenden Niederschlag (Naphtamein, Oxynaphtalidin). — Trocknes Naphtalidin wird nur im geschmolzenen Zustande von Chlor angegriffen und in salzsaures Salz und ein Harz verwandelt; die wässrige Lösung des salzsauren Naphtalidins färbt sich mit Chlor violett, scheidet ein braunes Harz und bei freiwilligem Verdunsten lange, gelbe Nadeln ab. — Wird salzsaures Naphtalidin mit salpetrigsaurem Kalium zusammengebracht, so bildet sich unter Stickgasentwickelung ein braunes, in Wasser unlösliches Pulver, das an Weingeist oder Aether eine in murexydähnlichen Krystallen anschiessende Substanz, Nitrosonaphtylin, abgiebt (Church und Perkin, Jahresber. 1856, 608), während eine humusartige Substanz,

Naphtulmin, $C_{10}H_6O_2$, zurückbleibt, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit indigblauer Farbe löst und von Wasser unverändert gefällt wird (Schützenberger und Willm, Journ. f. prakt. Chem. 74, 75). — Nach Ganahl und Chiozza (Ann. 99, 240) entwickelt sich beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemenge von Wasser oder Naphtalidin, oder besser in mit Wasser befeuchtetes salpetersaures Naphtalidin Stickgas; erhitzt man in letzterem Falle bis zum Kochen, wenn die ganze Masse gelblichbraun geworden ist, so tritt lebhafte Gasentwickelung ein, die noch einige Stunden nach dem Erkalten fortdauert, und es hat sich ein braunes Pulver gebildet, das mit Wasser gewaschen in siedendem Alkohol gelöst, daraus durch Wasser gefällt und wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Es besteht dann aus mikroskopischen gelben Blättchen, ist löslich in Aether, sublimirbar, zusammengesetzt $C_9H_6N_2O_4$, besitzt die Eigenschaften einer Säure und bildet mit Ammonium ein leicht lösliches, mit Kalium, Natrium, Barium, Blei und Silber ($C_9H_5AgN_2O_4$) schwer lösliche, citronengelbe Salze. — Concentrirte Salpetersäure, besonders wenn sie salpetrige Säure enthält, verwandelt das Naphtalidin ebenfalls in ein braunes Pulver, welches an Weingeist Nitrosonaphtylin abgiebt.

Naphtalidin löst sich in einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure unter lebhafter Reaction mit grüner Farbe und Wasser fällt gelbrothe, in Weingeist und Schwefelsäure und Kali lösliche Flocken, die vielleicht Nitronaphtalidin sind und welche von Eisen und Essigsäure in eine dem Seminaphtalidin gleichende Substanz verwandelt werden (Schiff).

Wird in die Lösung des Naphtalidins in wasserfreiem Aether Cyansäure geleitet, so setzen sich beim Verdunsten Blättchen von Naphtylharnstoff ab; zuweilen, vielleicht wenn der Aether wasserhaltig ist, entsteht eine rothe Lösung, die beim Verdunsten einen purpurfarbenen Syrup hinterlässt, der durch Säuren violett, durch Alkalien wieder roth wird. Naphtylharnstoff entsteht nicht, wenn Lösungen von schwefelsaurem Naphtalidin und cyansaurem Kalium abgedampft werden, sondern es bleibt beim Abdampfen Harnstoff, Naphtalidin und schwefelsaures Kalium (Schiff).

Bei mehrstündigem Erhitzen des Naphtalidins mit Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohr, oder bei Digestion der weingeistigen Lösung mit Schwefelkohlenstoff entsteht Sulfocarbonaphtalid (Laurent. Delbos. Schiff).

Die weingeistige Lösung des Naphtalidins liefert mit Senföl Allyl-Naphtylsulfocarbamid (Zinin). Mit Sulfocyanphenyl wird das Naphtalidin fast sogleich fest unter Bildung von Phenyl-Naphtylsulfocarbamid (Hofmann). Phosphoroxychlorid und Naphtalidin bilden beim Erwärmen im Wasserbade salzsaures Naphtalidin und eine gefärbte, leicht zersetzbare Substanz, vielleicht Trinaphtylphosphamid (Schiff).

Gegen Chlorcyan verhält sich das Naphtalidin dem Anilin ähnlich; verfährt man wie bei der Darstellung des Melanilins, indem man trocknes Chlorcyan mit geschmolzenem Naphtalidin zusammenbringt,

so entsteht eine salzsaures Menaphtalidin enthaltende harzige Masse (Perkin).

Mit Jodmethyl bildet das Naphtalidin eine schmierige, nicht krystallisirende Masse; bringt man es aber mit Jodäthyl zusammen oder lässt es mit Bromäthyl vierzehn Tage bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, oder erwärmt einige Stunden auf 40° bis 50°, so bildet sich bromwasserstoffsaures Aethylnaphtalidin. — Dasselbe, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N, HBr$, krystallisirt in blass rosenrothen, concentrisch gruppirten kleinen Nadeln, die wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, Weingeist und Aether löslich sind und die auf Zusatz von Kali nicht Aethylnaphtalidin, sondern Naphtalidin abscheiden, indem wahrscheinlich zu gleicher Zeit Weingeist entsteht (Schiff).

§. 549. Oxynaphtalidin, $C_{10}H_9NO$ $\left[\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}NO\right]$ (Piria, Ann. 78, 31. Schiff, Ann. 101, 92). — Es bildet sich bei Einwirkung oxydirender Substanzen auf Naphtalidin und wird leicht dargestellt durch tropfenweisen Zusatz von Eisenchlorid zu einer Lösung des salzsauren Naphtalidins in verdünntem Weingeist, Sammeln des Niederschlags nach einigen Stunden, Waschen desselben mit Wasser und Weingeist und Trocknen im Vacuum. — Es ist ein purpurfarbenes, leichtes, amorphes Pulver, das beim Erwärmen im feuchten Zustande dem Jod ähnlich riecht, sich nicht in Wasser, kaum in Weingeist, leicht mit Purpurfarbe in Aether, mit violetter Farbe in concentrirter Essigsäure, mit indigblauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure löst und daraus durch Wasser unverändert abgeschieden wird, unlöslich in den Alkalien ist und beim Erhitzen schmilzt und sich leicht zersetzt. — Mit Säuren und Basen geht es keine Verbindungen ein.

Nitrosonaphtylin, $C_{10}H_8N_2O$ (Church und Perkin, Jahresber. 1856, 607). — Es wird sowohl durch Reduction des Binitronaphtalins mit Wasserstoff im Entstehungsmoment:

$$C_{10}H_6(NO_2)_2 + 4H_2 = C_{10}H_8N_2O + 3H_2O,$$

als auch aus Naphtalidin mit salpetriger Säure erhalten:

$$C_{10}H_9N + NHO_2 = C_{10}H_8N_2O + H_2O.$$

Zu salzsaurem Naphtalidin wird salpetrigsaures Kalium gefügt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, getrocknet, mit Weingeist ausgezogen und die Lösung langsam verdunstet. — Kleine, dem Murexyd gleichende Krystalle, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Aether und in Weingeist mit intensiv rother Farbe, welche durch Säuren in Violett übergeht, durch Alkalien wieder hergestellt wird; die weingeistige Lösung zersetzt sich allmälig. Beim Erhitzen schmilzt das Nitrosonaphtylin und sublimirt theilweise unzersetzt; in rauchender Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe; von Salpetersäure wird es zersetzt und bei anhaltender Einwirkung des Wasserstoffs im Entstehungsmomente verschwindet die Farbe.

Ninaphtalidin, Ninaphtylamin, $C_{10}H_8N_2O \left[\left.\begin{matrix} C_{10}H_6(NO) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N;\right.$ vergl. Nitrosophenylin S. 786$\Big]$ (Wood und Hofmann, Ann. 113, 96). — Durch eine kochende Lösung von Binitronaphtalin in schwach alkoholischem Ammoniak wird zwei bis drei Stunden Schwefelwasserstoff geleitet, der Rückstand nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und die beim Erkalten des Filtrats sich abscheidenden gelbbraunen Krystalle durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt; dieses schwefelsaure Salz wird mit Ammoniak übergossen, mit kaltem Wasser das abgeschiedene Ninaphtalidin gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. — Dunkelcarminrothe, nadelförmige Krystalle, die zu einem flockigen Aggregat verfilzt sind, bei 100⁰ sich etwas zersetzen, schwer in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Schwefelsaures Ninaphtalidin, $2(C_{10}H_8N_2O),SH_2O_4$, bildet weisse Schuppen, die sich beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Abscheidung der Base zersetzen. — Salzsaures Ninaphtalidin, $C_{10}H_8N_2O,HCl$, bildet nadelförmige Krystalle und liefert mit Platinchlorid eine ziemlich lösliche, in gelbbraunen Nadeln krystallisirende Verbindung, $C_{10}H_8N_2O,HCl,PtCl_2$.

§. 550. Menaphtalidin, Menaphtylamin, $C_{21}H_{17}N_3 \left[\left.\begin{matrix} CN \\ (C_{10}H_7)_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2?\right.$ vergl. §. 401$\Big]$ (Perkin, Ann. 98, 236). — In Glasröhren vertheiltes Naphtalidin wird bis zum Schmelzen erhitzt und mittelst eines Aspirators Chlorcyan hindurchgesogen, wobei man durch sorgfältiges Erwärmen die Masse immer flüssig erhält. Das harzige, vorzugsweise aus salzsaurem Menaphtalidin bestehende Product wird mit einer reichlichen Menge Wasser ausgekocht, aus dem Filtrat mit Kali oder Ammoniak die Base gefällt und diese nach dem Waschen mit Wasser aus Weingeist umkrystallisirt. — Kleine, weisse Nadeln, die sich an der Luft färben, fast unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether sind, keinen Geruch und bitteren Geschmack besitzen, bei etwa 200⁰ schmelzen und bei 260⁰ sich zersetzen, wobei reines Naphtalidin überdestillirt und eine braune Masse in der Retorte bleibt. — Rauchende Salpetersäure erzeugt eine Reihe von Substitutionsproducten; Chromsäure wirkt langsam ein; beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure scheint eine Sulfosäure zu entstehen, deren Bleisalz löslich ist, sich aber beim Abdampfen der Lösung zersetzt; mit Chlor, Brom und Jod scheinen neutrale Verbindungen zu entstehen. Die weingeistige oder ätherische Lösung des Menaphtalidins färbt sich beim Einleiten von Cyangas gelb, später roth, giebt aber keinen Niederschlag; wird Cyangas in Aether geleitet, in welchem Menaphtalidin suspendirt ist, so löst es sich und nach einiger Zeit fällt krystallinisches Cyanmenaphtalidin: $C_{23}H_{17}N_5$. — Das Menaphtalidin bläut geröthetes Lackmuspapier, bildet mit den Säuren schwer lösliche, theils amorphe Salze, die aus ihren Lösungen durch Säuren und Salze gefällt werden.

Salzsaures Menaphtalidin, $C_{21}H_{17}N_3,HCl$. Weisse, amorphe, an der Luft sich röthende Verbindung, wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich und beim Erhitzen salzsaures Naphtalidin liefernd. Die weingeistige Lösung giebt mit einer weingeistigen Platinchloridlösung ver-

mischt kleine gelbe Schuppen: $C_{21}H_{17}N_3,HCl,PtCl_2$. — Salpetersaures Menaphtalidin krystallisirt in kleinen, weissen Säulen, die wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich sind.

Cyanmenaphtalidin, $C_{23}H_{17}N_5$, krystallisirt schwierig, ist gelb gefärbt, wenig löslich in Weingeist und Aether, unlöslich in Wasser. Es löst sich leicht in Säuren und wird durch Alkalien aus diesen Lösungen wieder unverändert gefällt; lässt man aber die saure Lösung einige Augenblicke stehen, so scheidet sich gelbes Menaphtoximid aus:

$$C_{23}H_{17}N_5 + 2H_2O + 2HCl = \underset{\text{Menaphtoximid.}}{C_{23}H_{15}N_3O_2} + 2NH_4Cl.$$

Das Menaphtoximid besteht aus kleinen, gelben Schuppen, die sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist und Aether lösen; es wird von Säuren und Alkalien in Oxalsäure und Menaphtalin verwandelt, schmilzt bei 245° und stösst bei 260° stark riechende Dämpfe aus, welche wahrscheinlich Naphtalocyansäure sind.

Naphtalide.

§. 551. Formonaphtalid, $\left.\begin{matrix} CHO \\ C_{10}H_7 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Zinin, Ann. 108, 228). — Gut getrocknetes, saures oxalsaures Naphtalidin wird in einer Retorte vorsichtig und allmälig auf 200° erhitzt, bei welcher Temperatur es schmilzt, Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd entwickelt; nach völligem Schmelzen lässt man erkalten und zieht die strahlig krystallinische Masse mit Weingeist aus, welcher Formonaphtalid löst, Oxanaphtalid ungelöst lässt.

Das Formonaphtalid krystallisirt aus siedendem Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln, die sich an der Luft röthlich färben, löst sich leicht in Weingeist, schmilzt bei 102°, destillirt unverändert und zersetzt sich mit Säuren und Alkalien leicht in Ameisensäure und Naphtalidin.

Naphtylcarbamid, Naphtylharnstoff, $\left.\begin{matrix} CO \\ (C_{10}H_7) \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$ (Schiff, Ann. 101, 90). — In die ätherische Lösung des Naphtalidins wird Cyansäure geleitet. — Gelbliche, glänzende Blättchen, oder beim Verdunsten der weingeistigen Lösung platte Nadeln, kaum in Wasser, wenig in Aether, leicht in Weingeist löslich; Säuren bewirken Zersetzung, Salpetersäure färbt die Lösung unter Gasentwickelung roth, Oxalsäure mit der concentrirten weingeistigen Lösung vermischt giebt eine krystallinische Verbindung.

Binaphtylcarbamid, Binaphtylharnstoff, $\left.\begin{matrix} CO \\ (C_{10}H_7)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Delbos, Ann. 64, 370. Zinin, Ann. 108, 228). — Das Oxanaphtalid giebt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei der Destillation unter Kohlenoxydentwickelung diese Verbindung, die daher auch aus dem oxalsauren Naphtalidin beim Erhitzen erhalten wird. Das Binaphtylsulfocarbamid liefert sie beim

Kochen mit weingeistigem Kali. — Es ist eine leichte, weisse, seideartige Masse, die sich an der Luft schnell röthet, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Weingeist ist und sich daraus als weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver absetzt. Bei 300° destillirt es unter theilweiser Zersetzung; bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid tritt etwas Naphtalocyansäure auf; verdünnte Säuren lassen es unverändert und weingeistiges Kali löst es unzersetzt. Bei gelindem Erhitzen mit Schwefelsäure entweicht Kohlensäure und Wasser fällt eine mit der Naphtionsäure isomerische oder identische Verbindung.

Binaphtylsulfocarbamid, $\left.\begin{matrix}CS\\(C_{10}H_7)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Delbos, Ann. 64, 370). — Aus der mit Schwefelkohlenstoff vermischten Lösung des Naphtalidins in absolutem Weingeist setzt es sich nach ein bis zwei Tagen in weissen Krystallmassen ab. — In Wasser, Weingeist und Schwefelkohlenstoff unlösliche schneeweisse Krystallmasse oder kleine, glänzende Säulen, wird bei trockner Destillation unter Bildung von Naphtalidin zersetzt, giebt mit Phosphorsäureanhydrid destillirt Naphtalosulfocyansäure, wird von verdünnten Säuren nicht verändert, von weingeistigem Kali in Binaphtylcarbamid verwandelt.

Allyl-Naphtylsulfocarbamid, $\left.\begin{matrix}CS\\(C_3H_5)(C_{10}H_7)\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Zinin, Ann. 84, 346). — Senföl (30 Th.) wird zu einer Lösung des Naphtalidins (43 Th.) in (dem achtfachen) Weingeist von 90 Proc. gefügt, worauf sich nach einiger Zeit der grösste Theil der Verbindung und der Rest beim Abdampfen der Mutterlauge abscheidet. — Zu Halbkugeln vereinigte, strahlenförmige Krystalle, die nicht in Wasser, wenig in Aether und kaltem Weingeist, leichter in kochendem Weingeist löslich sind, bei 130° schmelzen, zu einer körnig krystallinischen Masse wieder erstarren und bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt überdestillirt werden können. Salpetersäure zersetzt sie beim Kochen und Wasser fällt, wenn keine rothen Dämpfe mehr entweichen, ein orangegelbes Pulver. Beim Behandeln mit Bleioxydhydrat tritt der Schwefel aus und es entsteht eine aus heissem Weingeist in weissen, seideglänzenden Körnern anschiessende Substanz.

Phenyl-Naphtylsulfocarbamid, $\left.\begin{matrix}CS\\(C_{10}H_7)(C_6H_5)\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Hofmann, Ann. de Chim. et de Phys. 1858, 54, 204). — Naphtalin und Sulfocyansäure-Phenyläther oder Anilin und Sulfocyansäure-Naphtyläther vereinigen sich zu dieser Verbindung. — In Alkohol und Aether sehr schwer lösliche Blättchen.

Binaphtyloxamid, $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_{10}H_7)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Zinin, Ann. 108, 228). — Es entsteht beim Erhitzen des oxalsauren Naphtalins zugleich mit dem Formonaph

talid (siehe dieses). — Kleine Schüppchen, die sich nicht in Wasser, schwer in kochendem Weingeist lösen, bei etwa 200° schmelzen, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei trockner Destillation unter Entwickelung von Kohlenoxyd in Binaphtylcarbamid übergehen, von verdünnter Kalilauge und von Säuren nur wenig angegriffen werden, sich aber beim Kochen mit weingeistiger Kalilauge oder concentrirtem wässrigem Kali in Oxalsäure und Naphtalin verwandeln.

§. 552. Naphtionsäure und Thionaphtamsäure, $C_{10}H_9NSO_3$ (Piria, Ann. 78, 31). — Beide Säuren entstehen etwa in gleicher Menge beim Kochen des Nitronaphtalins mit schwefligsaurem Ammonium. Die Naphtionsäure besitzt ein Analogon in der Thiotoluolsäure (S. 793), man kann ihr daher die rationelle Formel $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ H \end{matrix}\right\} N \atop \left.\begin{matrix} SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$ geben; die isomerische Thionaphtamsäure lässt sich nicht isoliren, sondern zerfällt beim Versuch sie aus den Salzen mit einer anderen Säure abzuscheiden sogleich in Schwefelsäure und Naphtalidin:

$$C_{10}H_9NSO_3 + H_2O = C_{10}H_9N + SH_2O_4.$$

Nitronaphtalin (1 Th.) wird in der Wärme in Weingeist (5 Th.) gelöst und unter fortwährendem Erwärmen eine wässrige Lösung (5 Th.) des schwefligsauren Ammoniums von 1,24 spec. Gew. hinzugefügt; unter fortdauerndem gelindem Sieden setzen sich leicht Krusten von saurem schwefligsaurem Ammonium ab, was durch Zusatz von gepulvertem kohlensaurem Ammonium möglichst verhindert werden muss, weil in der sauer reagirenden Flüssigkeit sich Harze bilden. Nach achtstündigem Kochen ist die Zersetzung beendigt, wenn ein Tropfen der Flüssigkeit in Wasser keine Trübung mehr hervorbringt; die obere weingeistige Lösung der Zersetzungsproducte des Nitronaphtalins wird von der unteren wässrigen Lösung, welche schwefelsaures und schwefligsaures Ammonium enthält, abgegossen, über freiem Feuer zur öligen Consistenz eingedampft, 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen gelassen, die Mutterlauge von der blätterigen Krystallmasse — thionaphtamsaures Ammonium — abgegossen, auf 100° erwärmt und mit überschüssiger Salzsäure vermischt, welche Naphtionsäure fällt.

Naphtionsäure, $2(C_{10}H_9NSO_3) + H_2O$. — Die rohe Säure wird durch Waschen mit Wasser und Weingeist, Umwandlung in das Kalium- oder Calciumsalz, Umkrystallisiren dieser Salze und Zerzetzen derselben mit Salzsäure rein erhalten. — Die Naphtionsäure scheidet sich auf Zusatz einer Säure zur heissen Lösung eines ihrer Salze in kleinen, leichten, seideglänzenden Krystallen ab, ist ohne Geruch und Geschmack, löst sich leicht in kochendem Wasser, in 2000 Th. kaltem Wasser, kaum in Weingeist; verliert bei 100° das Krystallwasser und verbrennt beim Erhitzen auf dem Platinblech, dabei schweflige Säure und einen nach Bittermandelöl riechenden Dampf entwickelnd. — Die feuchte Naphtionsäure verändert sich leicht an der Luft und scheidet beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure, Chlor, chromsaurem Kalium und Schwefelsäure ein braunes Harz ab; von Salzsäure und concentrirter Natronlauge wird sie nicht verändert, von concentrirter Schwefelsäure gelöst und erst bei 220° von derselben zersetzt.

Die Salze der Naphtionsäure sind schwierig farblos zu erhalten, am leichtesten durch Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist vor Licht geschützt; ihre Lösungen geben mit Eisenchlorid einen ziegelrothen, mit salpetersaurem Silber einen weissen, mit essigsaurem Blei und Chlorbarium keinen Niederschlag.

Naphtionsaures Ammonium krystallisirt schwierig. — Naphtionsaures Kalium, $\text{€}_{10}H_8KNS\Theta_3$, bildet kleine, glimmerartige, leicht in Alkohol und Wasser lösliche Blättchen. — Naphtionsaures Natrium, $\text{€}_{10}H_8NaNS\Theta_3 + 4H_2\Theta$, krystallisirt aus verdünntem Weingeist in grossen, durchsichtigen Säulen, löst sich leicht in Wasser und Weingeist und wird aus der wässrigen Lösung durch fixe Alkalien vollständig gefällt. — Naphtionsaures Barium scheidet sich in der Wärme aus concentrirter Lösung in glimmerartigen Blättchen, aus verdünnten Lösungen nach dem Erkalten in grossen, durchsichtigen, schnell verwitternden Blättern ab. — Naphtionsaures Blei setzt sich in rothen, concentrisch gruppirten Nadeln ab und ist wenig löslich in Wasser; die wässrige Lösung färbt sich beim Kochen roth und krystallisirt dann nicht mehr. — Naphtionsaures Silber, $\text{€}_{10}H_8AgNS\Theta_3 + H_2\Theta$, ist ein weisser, käsiger Niederschlag, der sich zuweilen in schwere, diamantglänzende, körnige Krystalle verwandelt und in heissem Wasser etwas löslich ist.

Thionaphtamsäure. — Die Salze krystallisiren in grossen, röthlichen Blättern, deren Lösungen an der Luft schnell braunroth werden. — Thionaphtamsaures Ammonium besteht aus kleinen, in Wasser und Weingeist leicht löslichen, glimmerartigen Blättchen. — Thionaphtamsaures Kalium, $\text{€}_{10}H_8KNS\Theta_3$, krystallisirt in perlglänzenden Blättern aus einer mit überschüssigem kohlensaurem Kalium gekochten Lösung des Ammoniumsalzes, ist leicht in Wasser, kaum in Weingeist und den Lösungen der Alkalien und kohlensauren Alkalien auflöslich. — Thionaphtamsaures Barium, $2(\text{€}_{10}H_8BaNS\Theta_3) + 3H_2\Theta$, setzt sich in Blättchen aus den heiss gemischten Lösungen des Kaliumsalzes und Chlorbarium ab. — Thionaphtamsaures Blei ist ein in Wasser wenig lösliches Krystallpulver.

§. 553. Seminaphtalidin, Azonaphtylamin, Naphtylendiamin, $\left.\begin{matrix}\text{€}_{10}H_6\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Zinin, Ann. 52, 362; 85, 329). — In die weingeistige mit Ammoniak gesättigte Lösung des Binitronaphtalins wird so lange Schwefelwasserstoff geleitet, bis sie braungelb geworden ist, dann der Weingeist abdestillirt, bis sich kein Schwefel mehr abscheidet, der Rückstand mehreremal mit Wasser ausgekocht und die aus dem (vor der Luft geschützten) Filtrat sich absetzenden kupferrothen Nadeln so oft aus Wasser und Weingeist umkrystallisirt, bis sie farblos geworden sind. — Lange, glänzende Nadeln, schwer in Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich, bei 160° schmelzend und in geringer Menge sublimirend, über 200° kochend und theilweise unzersetzt sublimirend und destillirend. — Die Lösungen des Seminaphtalidins in Wasser, Weingeist oder Aether setzen an der Luft ein braunes Pulver ab; ähnliche braune Zersetzungsproducte werden mit Salpetersäure, Chlor und Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhalten. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das trockne Seminaphtalidin mit violetter Farbe und auf Zusatz von Wasser erstarrt die Lösung zu einer röthlich-weissen Krystallmasse.

Salzsaures Seminaphtalidin, $\text{€}_{10}H_{10}N_2,2HCl$. Die weingeistige Lösung des Seminaphtalidins setzt auf Zusatz von Salzsäure silberglänzende

Blättchen ab, die sich schwer in Wasser und Weingeist lösen, im trocknen Zustande unveränderlich sind, im feuchten sich rasch färben. Mit Platinchlorid giebt es ein gelblichbraunes, schwer lösliches Pulver: $C_{10}H_{10}N_2,2HCl,2PtCl_2$. — Schwefelsaures Seminaphtalidin, $C_{10}H_{10}N_2,SH_2O_4$. Wie das vorige Salz dargestellt bildet es kleine, weisse Schuppen, die sich schwer und unter theilweiser Zersetzung in Weingeist und Wasser lösen.

§. 554. Chloroxynaphtalinsäure, $C_{10}H_5ClO_3$ (Laurent, Ann. 35, 292. Wolff und Strecker, Ann. 75, 14). — Das Chlornaphtalinbichlorür (S. 1051) wird mit Salpetersäure gekocht, bis es in ein gelbes, beim Erkalten sehr dickes Oel verwandelt ist, welches beim Mischen mit Aether gelbes Chloroxynaphtalinchlorür abscheidet; dieses wird mit weingeistigem Kali gekocht und die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser mit einer Säure neutralisirt, worauf die Chloroxynaphtalinsäure herauskrystallisirt. — Gelbe, durchsichtige, lange feine Nadeln, die sich nicht in Wasser, schwer in kochendem Weingeist und Aether lösen, bei ungefähr 200° schmelzen, beim Erkalten wieder in Blättern krystallisiren und sich unzersetzt verflüchtigen. Die Chloroxynaphtalinsäure löst sich in Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder gefällt, zerlegt sich beim Kochen mit Salpetersäure in Oxalsäure, Phtalsäure (oder Chlorphtalsäure?) und Salzsäure und wird weder durch Natriumamalgam noch den elektrischen Strom in Alizarin verwandelt. Die Chloroxynaphtalinsäure ist einbasisch und bildet gelbe bis carminroth gefärbte, meistens in Wasser kaum lösliche Salze, die bei trockner Destillation eine krystallinische Substanz liefern und ein Chlormetall und Kohle hinterlassen.

Das Ammoniumsalz krystallisirt in rothen Nadeln. — Das Kaliumsalz, $2(C_{10}H_4KClO_3) + H_2O$, schiesst in strahlig vereinigten rothen Nadeln an. — Das Bariumsalz, $C_{10}H_4BaClO_3$, ist ein aus feinen, orangefarbenen Nadeln bestehender Niederschlag. — Das Bleisalz ist ein gelber, das Silbersalz ein blutrother Niederschlag.

Chloroxynaphtalinchlorür, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_4ClO_2\\ Cl\end{matrix}\right\}$ (Laurent l. c.). Darstellung siehe oben. — Aus heissem Weingeist krystallisirt es in glänzenden, gelben Nadeln, löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist und Aether, schmilzt bei 98°, sublimirt in höherer Temperatur in Tafeln, wird durch kochende Salpetersäure in Phtalsäure, durch weingeistiges Kali in Chlorkalium und chloroxynaphtalinsaures Kalium verwandelt.

Perchloroxynaphtalinsäure, $C_{10}HCl_5O_3$ (Laurent, Compt. rend. 16, 861). — Sexchlornaphtalin (S. 1055) wird mehrere Tage mit Salpetersäure gekocht, das sich bildende gelbe Harz mit Wasser gewaschen, zerrieben, mit Aether ausgezogen und der Rückstand in kochendem Steinöl gelöst, woraus Perchloroxynaphtalinchlorür beim Erkalten herauskrystallisirt. Dieses wird mit Kali behandelt und mit einer Säure die Perchloroxynaphtalinsäure abgeschieden, welche man durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder Aether reinigt. — Sie ist gelb und krystallinisch und giebt mit heissem weingeistigem Kali oder Ammoniak rothe krystallinische Salze.

Perchloroxynaphtalinchlorür, $\left.\begin{matrix}C_{10}Cl_5O_2\\ Cl\end{matrix}\right\}$ (Laurent l. c.). Darstellung siehe oben. — Leichte, gelbe, glänzende Blättchen, unlöslich in Wasser und Weingeist, wenig löslich in kochendem Aether, mehr

in kochendem Steinöl, in ziemlich hoher Temperatur schmelzend und sich dann grösstentheils unzersetzt verflüchtigend.

§. 555. **Alizarin**, $\mathrm{C_{10}H_6O_3 + 2H_2O}$. — Es ist ein Zersetzungsproduct der Ruberythrinsäure oder des Rubians (§. 343) und wurde zuerst von Colin und Robiquet (Berz. Jahresber. 7, 265) aus dem Krapp in Krystallen erhalten. Untersuchungen des Alizarins sind ausgeführt von Runge (Journ. f. prakt. Chem. 5, 374), Robiquet (Ann. 20, 196. Journ. f. prakt. Chem. 6, 130), Schiel (Ann. 60, 74), Higgin (Journ. f. prakt. Chem. 46, 1), Schunck (Ann. 66, 174; 81, 344), Debus (Ann. 66, 351), Wolff und Strecker (Ann. 75, 20) und Rochleder (Ann. 80, 321; 82, 205). — Die Darstellung des Alizarins zugleich mit dem im Krapp vorkommenden Purpurin geschieht nach Runge (l. c.) folgendermassen: 4 Pfund gröblich zerschnittene Krappwurzel wird sechs Mal, jedesmal 12 Stunden lang mit frischem Wasser eingeweicht und ausgewaschen, die weich gewordene Wurzel zum Brei gestampft, mit 12 Pfund Alaun und 70 Pfund Wasser 1 Stunde gekocht, die Flüssigkeit abgeseiht und der Rückstand nochmals mit 6 Pfund Alaun und 70 Pfund Wasser eine halbe Stunde gekocht. Die vereinigten Auszüge werden 4 Tage stehen gelassen, während welcher Zeit sich unreines Alizarin als braunrother Niederschlag abgesetzt hat und die klare, dunkel rosafarben gewordene Flüssigkeit nur noch Purpurin enthält. Das Purpurin fällt man aus dieser Lösung mit einer Mischung von 3 Pfund Schwefelsäure und 9 Pfund Wasser, sammelt den Niederschlag nach einigen Tagen, wäscht ihn mit Wasser, kocht ihn mit verdünnter Salzsäure aus und reinigt durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist und Aether. — Nach Debus enthält dieses Purpurin noch andere Farbstoffe, welche in Lösung bleiben, wenn man die weingeistige Lösung mit Zinkoxyd schüttelt, während Purpurin vom Zinkoxyd gefällt wird.

Das Alizarin wird aus dem Niederschlage gewonnen, der sich bei mehrtägigem Stehen der Alaunlösung abgesetzt hat: er wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, das darin Unlösliche in heissem Weingeist gelöst und das aus der Lösung beim Abdampfen herauskrystallisirende Alizarin vom noch anhängenden Purpurin durch Auskochen mit Alaunlösung befreit; endlich wird das ungelöst bleibende Alizarin aus Aether umkrystallisirt.

Nach Rochleder wird zerschnittene Krappwurzel mit kochendem Wasser ausgezogen, der Auszug mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Schwefelblei mit Weingeist ausgekocht, welcher Purpurin und Alizarin löst; diese Lösung lässt auf Wasserzusatz das Alizarin als bald zusammenballende Flocken fallen, während Purpurin in Lösung bleibt.

Käufliches Garancin wird zwei- bis dreimal mit der wässrigen Lösung von einem halben Theil Ammoniakalaun in der Wärme ausgezogen, der Auszug unter Umrühren zur Trockne gebracht und der zerriebene Rückstand mit kochendem Schwefelkohlenstoff ausgezogen; aus dem goldgelben Filtrat krystallisirt beim Erkalten das Alizarin (Vilmorin, Centralbl. 1859, 380).

Mit heissem Wasser bereiteter Krappauszug wird anhaltend mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, der aus orangerothen Flocken bestehende Niederschlag in Weingeist gelöst und mit Thonerdehydrat gefällt; der Niederschlag wird mit Sodalösung gewaschen, der Rückstand dann mit Säuren zersetzt und das abgeschiedene Alizarin aus Weingeist umkrystallisirt (Schunck).

Das Alizarin krystallisirt in durchsichtigen, dunkelgelben, glänzenden langen Säulen, löst sich kaum in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser, leicht mit gelber Farbe in Weingeist, Aether und Schwefelkohlenstoff, auch in den flüchtigen und fetten Oelen, verliert bei 100° das Krystallwasser, schmilzt bei stärkerem Erhitzen, erstarrt wie-

der zu einer rothbraunen, krystallinischen Masse und sublimirt bei 215° bis 225° in langen, goldgelben, glänzenden Nadeln, welche das Licht mit rother Farbe reflectiren. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit blutrother Farbe löslich und wird durch Wasser wieder unverändert gefällt; verdünnte Salzsäure lässt es unverändert; heisse verdünnte Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure und Phtalsäure, welche letztere auch beim Kochen mit Eisenchlorid entsteht. — Beim Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem Alizarin vertheilt ist, entsteht vielleicht Purpurin, denn nach Entfernung des Chlorüberschusses giebt es wie das letztere mit Kali eine rothe Lösung und mit Baryt einen purpurrothen Niederschlag; bei der Gährung des Krapps verwandelt sich das Alizarin in Purpurin (Wolff und Strecker).

Das Alizarin geht mit den Metalloxyden Verbindungen ein, welche mit Ausnahme der Verbindungen mit Alkalien in Wasser und Weingeist unlöslich sind.

In wässrigem Ammoniak löst sich das Alizarin mit Orseillefarbe ohne blauen Schein; die Lösungen in den kaustischen Alkalien sind bei einiger Concentration im durchfallenden Lichte purpurfarben, im reflectirten rein blau. — Alizarin-Baryt. In der weingeistigen Alizarinlösung bringt überschüssiges Barytwasser einen Niederschlag, $C_{10}H_6O_3, 2BaHO$, hervor; aus Chlorbariumlösung fällt ammoniakalische Alizarinlösung eine blaue Verbindung, $2C_{10}H_6O_3, 3BaHO$; aus der ammoniakalischen, vom überschüssigen Ammoniak durch Verdunsten befreiten Alizarinlösung scheidet Chlorbarium $3C_{10}H_6O_3, Ba_2O$ ab. — Die weingeistige oder kalische Alizarinlösung wird durch Thonerdehydrat entfärbt, welches sich schön roth niederschlägt. — In weingeistiger mit Essigsäure schwach angesäuerter Alizarinlösung bringt weingeistige (nicht im Ueberschuss zugefügte) Bleizuckerlösung einen violetten Niederschlag, $6C_{10}H_5PbO_3, Pb_2O$ (?), hervor.

Mit Thonerde gebeiztes Zeug wird durch Alizarin tief roth, mit Eisenoxyd gebeiztes violett gefärbt; auf mit Oel und Alaun gebeizter Baumwolle erzeugt das Alizarin das Türkischroth.

Purpurin, $2C_9H_6O_3 + H_2O$. — Es ist wie das Alizarin ein Zersetzungsproduct der in den Krappwurzeln vorkommenden Verbindungen (§. 343) und entsteht (nach Wolff und Strecker) aus dem Alizarin bei der Gährung des Krapps. — Vorzüglich untersucht wurde es von Debus und von Wolff und Strecker (Literatur vergl. Alizarin). — Krapp wird mit Wasser und Hefe angerührt an einem warmen Orte der Gährung überlassen, nach vollendeter Gährung mit Wasser gewaschen, mit concentrirter Alaunlösung ausgekocht und die Alaunlösung mit Schwefelsäure vermischt; der Niederschlag von Purpurin wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und aus Weingeist oder Aether umkrystallisirt (Wolff und Strecker). Andere Methoden sind beim Alizarin angegeben.

Das Purpurin krystallisirt aus verdünntem Weingeist in feinen pomeranzengelben Nadeln mit Krystallwasser, die bei 100° das Krystallwasser verlieren, aus starkem Weingeist in wasserfreien, rothen Nadeln, schmilzt beim Erhitzen und sublimirt in rothen Nadeln, in der Regel etwas Kohle hinterlassend; es löst sich etwas leichter als Alizarin mit röthlicher Farbe in Wasser, sehr leicht mit rother Farbe in Weingeist und Aether. Von verdünnten Säuren wird es mit gelber Farbe gelöst; von concentrirter Schwefelsäure mit tiefrother Farbe und wird durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. Beim Kochen

mit Salpetersäure verwandelt es sich in Oxalsäure und Phtalsäure. — Gegen Metalloxyde verhält sich das Purpurin dem Alizarin ganz ähnlich: Es löst sich in Ammoniak mit hochrother, in Kali- und Natronlauge mit kirschrother Farbe ohne blauen Schein; die ammoniakalische Lösung giebt mit Barium- und Calciumsalzen purpurfarbene Niederschläge; die weingeistige Lösung mit weingeistiger Bleizuckerlösung einen violetten Niederschlag, $10\,\Theta_9H_5Pb\Theta_3, Pb_2\Theta$ (?). — Das Purpurin löst sich leicht in Alaun und den Aluminiumsalzen überhaupt mit rother Farbe und die kochend bereitete Auflösung lässt das Purpurin nicht (oder nur zum Theil) beim Erkalten, wohl aber auf Zusatz von Schwefelsäure fallen; hiedurch unterscheidet es sich wesentlich vom Alizarin und Alaunlösung wird zur Trennung beider Stoffe benutzt. Gegen gebeizte Zeuge verhält sich das Purpurin wie das Alizarin.

Die Krappwurzel wird nie frisch zum Färben angewandt, sondern man lässt sie einige Jahre liegen, wobei in Folge eintretender Gährung die Ruberythrinsäure unter Abscheidung von Alizarin und Purpurin zersetzt wird. Dieselbe Zersetzung wird durch Anrühren des Krapps mit concentrirter Schwefelsäure erreicht und ein so behandelter Krapp wird unter dem Namen Garancin in den Handel gebracht. — Das zu färbende schon gebeizte Zeug wird mit Wasser, in welchem Krapp vertheilt ist, langsam zum Sieden erhitzt, wobei der Farbestoff sich auf der Faser niederschlägt.

§. 556. **Nitrophtalin**, $\Theta_8H_7(N\Theta_2)$ (Dusart, Ann. 97, 138). — Nitronaphtalin wird in kleinen Portionen zu einer Mischung von 1 Th. frisch gelöschten Kalks und einer möglichst concentrirten Auflösung von 2 Th. Aetzkali gefügt, sechs Stunden auf einer 100° nicht übersteigenden Temperatur unter Ersetzung des verdampfenden Wassers erhalten und dann in viel Wasser vertheilt; die sich klärende gelbe Lösung enthält Nitrophtalinsäure, der rothbraune Rückstand das Nitrophtalin, welches mit Salzsäure vom Kalk befreit und durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt wird. — Das Nitrophtalin geht langsam in krystallinisch erstarrenden Oeltröpfchen über, ist strohgelb, riecht aromatisch, schmilzt bei 48°, beginnt bei 290° zu sieden und verflüchtigt sich zwischen 300° und 320° rasch unter geringer Zersetzung; in kaltem Wasser ist es nicht, in heissem Wasser und in kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol, in Aether und Benzol leicht löslich, aus heisser alkoholischer Lösung krystallisirt es beim Erkalten in langen Nadeln. — Durch Alkalien wird es in eine gelbe Säure verwandelt, bei der Destillation mit Kalk verflüchtigen sich Ammoniak, ein riechendes in Wasser lösliches Oel und eine in langen Nadeln sublimirende Substanz, die sich mit violetter Farbe in Schwefelsäure löst; concentrirte Schwefelsäure löst das Nitrophtalin mit blutrother Farbe.

Beim Erwärmen mit weingeistigem Schwefelammonium auf 50° verwandelt sich das Nitrophtalin in Phtalidin, $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, welches aus der salzsauren Lösung durch Kali in fleischfarbenen, später krystallinische Textur annehmenden Flocken gefällt wird. Das Phtalidin riecht wie Naphtalidin, schmilzt bei 22°, erwärmt sich im Moment des Erstarrens auf 34°,5, ist nach dem Schmelzen roth wie Realgar, beginnt bei 255° zu sieden, zersetzt sich aber bei fortwährendem Steigen des

Siedepunkts; es löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, ziemlich in kaltem Wasser und wird von saurem Eisenchlorid blau gefärbt. — Salzsaures Phtalidin, C_8H_9N,HCl, scheidet sich als violetter Krystallbrei auf Zusatz von Salzsäure zur heiss gesättigten alkoholischen Lösung ab. — Platinchlorid scheidet aus der heiss gesättigten Lösung gelbe Krystalle ab, die sich bald zersetzen. — Das salpetersaure Phtalidin ist C_8H_9N,NHO_3, das schwefelsaure Phtalidin $2C_8H_9N,SH_2O_4$ zusammengesetzt.

Mit Jodäthyl bildet das Phtalidin krystallisirtes jodwasserstoffsaures Aethyl-Phtalidin. Das Aethyl-Phtalidin, $C_8H_8(C_2H_5)N$, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und lässt sich fast unverändert überdestilliren. — Die salzsaure Verbindung $C_{10}H_{13}N,HCl$ krystallisirt in silberglänzenden Blättchen.

Nitrophtalinsäure, $C_{16}H_{14}N_2O_5$ (Dusart l. c.). — Sie entsteht bei Einwirkung des Kalis auf Nitrophtalin und wird durch Erwärmen von 1 Th. des letzteren mit 1 Th. Kalk und 2 Th. Kali nicht über 100° dargestellt; die Masse wird mit Wasser behandelt, der Auszug mit Salzsäure vermischt, und die in gelben Flocken sich abscheidende Nitrophtalinsäure aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. — Kleine, sternförmig gruppirte, strohgelbe Nadeln, ohne Geruch, beim Erhitzen im Rohr sich zersetzend, wenig löslich in Wasser, leichter in Weingeist. — Das Kaliumsalz krystallisirt in röthlichgelben Warzen; das Silbersalz ist ein rother Niederschlag; das Bleisalz ein gelber, flockiger Niederschlag, der beim Erhitzen explodirt.

§. 557. Metanaphtalin, $C_{10}H_8$ (Pelletier, Ann. 23, 153. Pelletier und Walter, Ann. 28, 301). — Es bildet sich zugleich mit Naphtalin beim Eintropfen von geschmolzenem Harz in rothglühende eiserne Cylinder, wahrscheinlich aber auch bei trockner Destillation anderer Substanzen. — Das zuletzt übergehende, butterartig erstarrende Destillat des Harztheers wird zwischen Papier gepresst, in absolutem Weingeist gelöst, die Lösung bei etwa 40° mit Thierkohle entfärbt und das Filtrat kalt gestellt; das anschiessende Metanaphtalidin wird noch einige Male umkrystallisirt. — Fettig anzufühlende Krystallblättchen, die schwach nach Wachs riechen, bei 67° schmelzen, bei 325° als krystallinisch erstarrendes Oel überdestilliren, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol, in Aether, Steinöl und Terpentinöl löslich sind. — Chlor verwandelt das geschmolzene Metanaphtalin unter Salzsäureentwickelung in ein graues Harz, heisse Salpetersäure bringt ein gelbes, nicht unzersetzt flüchtiges Harz hervor, concentrirte Schwefelsäure verkohlt es beim Erwärmen.

Paranaphtalin (Anthracen), $C_{15}H_{12}$ (?) (Dumas und Laurent, Ann. 5, 10. Laurent, Ann. 34, 287). — Bei der Destillation des Steinkohlentheers geht mit den ersten Oelen nur Naphtalin, dann ein Gemenge von Naphtalin und Paranaphtalin, und wenn das Destillat zähe wird, nur Paranaphtalin über. — Die Naphtalin und Paranaphtalin enthaltenden Destillate werden auf —10° abgekühlt, die Krystallmasse abgepresst und mit Alkohol behandelt, welcher Naphtalin und anhängende Oele löst, das Paranaphtalin ungelöst lässt; dieses wird durch mehrmaliges Destilliren gereinigt. — Das Paranaphtalin sublimirt in blättrigen Krystallen schon unter seinem Schmelzpunkt, schmilzt bei 180°, destillirt unverändert über 300°, löst sich kaum in kochendem Alkohol und scheidet sich daraus

beim Erkalten wieder in Flocken ab, auch in Aether ist es schwer löslich, leichter in Terpentinöl. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Wärme mit schmutzig grüner Farbe. Chlor verwandelt es in eine Verbindung $C_{15}H_{10}Cl_2$, die aus Aether in gelben Blättchen krystallisirt. Beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht zuerst vorzugsweise nur Binitroparanaphtalin, $C_{15}H_{10}(NO_2)_2$, das aus kochendem Aether in langen gelben Nadeln krystallisirt, sich wenig in kochendem Alkohol löst und bei vorsichtigem Erhitzen ein gelbliches Sublimat liefert. Wird das Paranaphtalin bis zur vollständigen Lösung mit der Salpetersäure gekocht, so scheiden sich beim Stehen der erkalteten Flüssigkeit fast farblose, feine Nadeln ab, deren Zusammensetzung zur Formel $C_{15}H_9(NO_2)O_2$ führt; sie sind nicht sehr löslich in Weingeist und Aether, schmelzen beim Erhitzen und erstarren wieder krystallinisch und liefern bei anhaltendem Schmelzen ein weisses nadelförmiges Sublimat, während Kohle zurückbleibt.

Chrysen, $C_{12}H_8$. — Von Vogel 1805 in den Destillationsproducten des Bernsteins entdeckt, dann von Robiquet und Colin (Ann. de Chem. et de Phys. 4, 326), Pelletier und Walter (Ann. 48, 345) aus demselben Producte, von Laurent (Ann. de Chim. et de Phys. 66, 136) aus dem Theer aus Oel und Fetten und von Williams (Journ. f. prakt. Chem. 67, 248) aus dem Steinkohlentheer abgeschieden. — Bei der trocknen Destillation des Bernsteins entwickeln sich, wenn alles Oel und alle Säure übergegangen sind, aus dem verkohlten Rückstande gelbe Dämpfe, die sich im Retortenhalse condensiren und durch Auskochen mit Aether und Weingeist und Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt werden. — Aehnlich verfährt man bei der Darstellung aus Theer. — Glänzende, gelbe Blätter ohne Geruch, bei 230° bis 240° schmelzend, in höherer Temperatur sich verflüchtigend, nicht in Weingeist, wenig in Aether, mehr in kochendem Terpentinöl und Benzol löslich. In heisser concentrirter Schwefelsäure ist es mit grünblauer Farbe löslich; Brom verwandelt es unter Entwickelung von Bromwasserstoff in eine braune Materie. Salpetersäure verwandelt es beim Kochen in ein rothes Pulver, oder löst es bei anhaltendem Kochen und Wasser scheidet dann orangegelbe Flocken ab; dieses rothe Pulver und die gelben Flocken sind Binitrochrysen, $C_{12}H_6(NO_2)_2$, welches sich kaum in Weingeist und Aether löst und von Schwefelkalium nicht in eine Base verwandelt wird.

Pyren, $C_{15}H_{12}$ (?) (Laurent, Ann. de Chim. et de Phys. 66, 136). — Es tritt zugleich mit dem Chrysen auf und krystallisirt in niedriger Temperatur aus dem Aether, der zum Abwaschen des Chrysens gedient hat. — Es krystallisirt in farblosen, mikroskopischen Blättchen, ist ohne Geruch, wenig löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 170° bis 180°, erstarrt wieder zu einer blättrig krystallinischen Masse und verflüchtigt sich in höherer Temperatur. Mit Salpetersäure entsteht eine harzige Nitroverbindung: $C_{15}H_{10}(NO_2)_2$ (?).

Kohlenwasserstoff, $C_{19}H_{18}$ (?). — Er wurde von Knauss in dem Theer aus harzreichen Hölzern entdeckt und scheidet sich bei der Destillation des schweren Theeröls in grösster Menge aus dem zuletzt übergehenden Drittheil ab; untersucht wurde er von Fehling

(Ann. 106, 388) und Fritzsche (Ann. 109, 250). — Der Kohlenwasserstoff bildet perlmutterglänzende, geruchlose Blättchen, ist unlöslich in Wasser, löslich in 40 Th. kochendem Alkohol von 75 Proc., in 800 Th. kaltem Alkohol, leichter in Aether, Benzol, den flüchtigen und fetten Oelen, schmilzt bei 95° (Fritzsche) oder 98° bis 99° (Fehling), verflüchtigt sich schon mit den Wasserdämpfen, destillirt aber für sich (fast unverändert) erst bei einer über dem Siedepunkt des Quecksilbers liegenden Temperatur. — Concentrirte Salpetersäure verwandelt ihn beim Kochen in ein braungelbes Harz; Salzsäure und chlorsaures Kalium erzeugen ein gelbes Harz; concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Wärme und wenig Wasser macht die Lösung durch Abscheidung von ölartigen Tropfen milchig, mehr Wasser klärt sie vollständig. — Beim Auflösen von 1 Th. des Kohlenwasserstoffs und 3 Th. Pikrinsäure in heissem Alkohol bildet sich eine beim Erkalten in orangegelben Nadeln krystallisirende Verbindung $\mathrm{C_6H_3(NO_2)_3O, C_{19}H_{18}}$, die beim Waschen mit Alkohol zersetzt wird und beim Schmelzen eine orangegelbe, bei 125° erstarrende Flüssigkeit liefert; wird statt Alkohol Benzol als Lösungsmittel angewandt, so krystallisirt die Verbindung mit 1 Aeq. Benzol, welches an der Luft abdunstet (Fritzsche fand die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs $\mathrm{C} = 91{,}80$ bis $92{,}58$; $\mathrm{H} = 7{,}51$ bis $7{,}69$; Fehling dagegen $\mathrm{C} = 91{,}2$ bis $91{,}9$; $\mathrm{H} = 8{,}3$ bis $8{,}4$).

Kohlenwasserstoff $\mathrm{C_{14}H_{10}}$ (Fritzsche, Ann. 109, 249). — Derselbe scheidet sich in der Kälte aus dem bei der Destillation des schweren Steinkohlentheeröls zuletzt übergehenden Theile aus und liefert, wenn seine Lösung in kochendem Benzol mit überschüssiger Pikrinsäure vermischt wird, rubinrothe Prismen, $\mathrm{C_6H_3(NO_2)_3O, C_{14}H_{10}}$, die bei etwa 170° schmelzen. Der aus der Verbindung abgeschiedene Kohlenwasserstoff schmilzt bei 210°.

Pyroxanthin, $\mathrm{C_{10}H_8O_2}$ (Scanlan, Journ. f. prakt. Chem. 7, 94. Apjohn und Gregory, ibid. 13, 70. Schweizer, ibid. 44, 129). — Roher Holzgeist wird destillirt und das zuerst Uebergehende (15 Proc.) mit Kalk neutralisirt, wieder destillirt und der trockne Rückstand mit Salzsäure gewaschen und mit Weingeist ausgekocht; aus dem weingeistigen Auszug setzt sich zuerst ein braunes Harz, dann Pyroxanthin ab, das aus Weingeist umkrystallisirt wird. — Oder es wird roher Holzgeist erst im Wasserbade, dann über freiem Feuer destillirt, bis nur noch verdünnte Essigsäure übergeht, dieses zweite Destillat mit Kali übersättigt und der gelbe flockige Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser und wenig heissem Weingeist aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. — Lange, gelbe Nadeln, die bei 134° im Luftstrom sublimiren, bei 144° schmelzen, sich nicht in Wasser, aber in Eisessig, Weingeist und Aether lösen. Concentrirte Salzsäure löst sie mit purpurrother Farbe, concentrirte Schwefelsäure schwärzt sich damit, rauchende Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure und eine Nitroverbindung.

Nach Schweizer ist in dem zweiten Destillat des Holzgeistes (siehe oben) ein Oel, Pyroxanthogen, enthalten, das demselben durch Schütteln mit Aether entzogen wird; es wird durch Verdunsten des Aethers und Destillation mit Wasser als gelbliches, unangenehm nach geräucherten Fischen riechendes Oel gewonnen, löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Weingeist und Aether und zerlegt sich mit Alkalien in mehrere Producte, unter welchen das Pyroxanthin.

§. 558. Kreosot, $C_8H_{10}O_2$. — Diese Verbindung wurde von Reichenbach (vergl. Phenylalkohol) aus dem Buchenholztheer abgeschieden, später aber vielfach mit dem Phenylalkohol verwechselt und ihre Eigenschaften und Zusammensetzung erst 1858 von Hlasiwetz (Ann. 106, 339) genau ermittelt. Derselbe bewies auch das Vorkommen dieser und einer homologen Verbindung in den Producten der trocknen Destillation des Guajacharzes. — Holztheer wird der Destillation unterworfen, das übergegangene Oel nochmals rectificirt und der Theil desselben, welcher schwerer als Wasser ist, nach dem Waschen mit Sodalösung wieder destillirt, indem die Oele von geringerem spec. Gew. als Wasser entfernt werden. Das Destillat wird mit Kalilauge geschüttelt, die kalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das abgeschiedene Kreosot noch so oft auf gleiche Weise behandelt, bis es sich vollständig in Kali löst; bei der Destillation geht das reine Kreosot bei 203° über (Reichenbach). — Nach Hlasiwetz kann das (käufliche) Kreosot gereinigt werden, wenn man zuerst eine Kaliumverbindung (siehe diese) rein darstellt, dieselbe mit Schwefelsäure zersetzt, das abgeschiedene Oel nach dem Waschen mit Wasser in einer Wasserstoffatmosphäre erst bei 150° bis 160° trocknet und dann überdestillirt; das reine Kreosot siedet bei 219°. — Die Destillationsproducte des Guajacharzes werden fractionirt destillirt, das bei 200° bis 220° Uebergehende wird dann mit starker Ammoniakflüssigkeit geschüttelt, der sich schnell bildende Krystallbrei abgepresst, in warmem Aether gelöst und mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung geschüttelt; es bildet sich wieder ein Krystallbrei, der abgepresst, mit Aether gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet wird. Das aus der Kaliumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Oel gleicht im Aeussern dem Kreosot aus Holztheer, zeigt aber einen zwischen 203° und 230° liegenden Siedepunkt und kann durch fractionirte Destillation in Guajacol, $C_7H_8O_2$ (Siedepunkt 205° bis 210°) und Kreosot, $C_8H_{10}O_2$ (Siedepunkt 219° bis 220°) zerlegt werden (Hlasiwetz l. c. Siehe unten).

Reines Kreosot ist vollkommen farblos, stark lichtbrechend, riecht angenehm an Perubalsam erinnernd und schmeckt brennend aromatisch; an der Luft und bei wiederholtem Destilliren färbt es sich etwas. Das spec. Gew. ist bei 13° = 1,0894, es wird in einer Kältemischung nur dickflüssig, nicht fest, siedet bei 219°, löst sich wenig in Wasser, mischt sich mit Alkohol, Aether, Eisessig und alkalischen Laugen. Aus Silberlösung scheidet es in der Wärme Silber spiegelnd ab, eine weingeistige Lösung giebt auch bei grosser Verdünnung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, mit sauren schwefligsauren Alkalien geht es keine Verbindungen ein. Die Lösungen des Kreosots in Alkalien verändern sich rasch an der Luft, werden braun und endlich ganz dunkel und theerartig (vergl. Völckel, Ann. 87, 306. v. Gorup-Besanez, Ann. 96, 39). Die von Hlasiwetz vermuthete Homologie des Kreosots mit dem Furfurol (§. 264) fand Schwanert (Ann. 116, 259) nicht bestätigt.

Ammoniumverbindung, $C_8H_9(NH_4)O_2, C_8H_{10}O_2$. Kreosot wird beim Schütteln mit Ammoniakflüssigkeit zu einer Krystallmasse und erstarrt in Ammoniakgas zu einem blättrigen Krystallbrei, der sich an der Luft rasch zersetzt und in Alkohol und Aether leicht löst, aber daraus nicht wieder krystallisirt erhalten werden kann. — Die Kaliumverbindung, $C_8H_9KO_2 + 2H_2O$, scheidet sich auf Zusatz einer alkoholischen Kalilösung zu einer Lösung des reinen Kreosots in Aether in Krystallen ab. Zur Darstellung aus käuflichem Kreosot verfährt man auf folgende Weise: In einem Kolben, durch welchen Wasserstoffgas geleitet wird, löst man bei allmäligem Erwärmen auf 130° 1 Th. Kalihydrat in 2 Th. Kreosot, giesst von den beiden Schichten, die sich bilden, die obere in

Aether, worin sie sich löst, aber häufig beim Umschütteln schon wieder krystallinisch abscheidet, presst den Krystallbrei zwischen Lagen Fliesspapier tüchtig aus, entfernt die letzte Mutterlauge durch Waschen mit absolutem Aether und trocknet zuletzt im Vacuum. — Diese Kaliumverbindung krystallisirt in atlasglänzenden Prismen oder Schuppen, die sich in Wasser, Weingeist und Aether lösen, aus der warm gesättigten Flüssigkeit beim Erkalten wieder herauskrystallisiren, nach dem Trocknen eine feste, zerreibliche, geruchlose Masse bilden und sich unverändert aufbewahren lassen. — Eine Kaliumverbindung, $C_8H_9K\Theta_2, C_8H_{10}\Theta_2 + H_2\Theta$, wird aus dem käuflichen Kreosot durch Auflösen von Kalium in derselben in einer Wasserstoffatmosphäre, Lösen des Products in Aether u. s. w., wie bei der vorhergehenden Verbindung beschrieben ist, gewonnen; sie gleicht der letzteren in den meisten Eigenschaften, löst sich aber in Wasser unter Abscheidung von Oeltröpfchen. — Wird beim Auflösen des Kaliums in Kreosot die Temperatur auf 130⁰ bis 140⁰ gesteigert, so bildet sich die Verbindung $C_8H_9K\Theta_2 + 2H_2\Theta$. — Die auf gleiche Weise dargestellten Natriumverbindungen des Kreosots sind in Alkohol, Aether und Steinöl so leicht löslich, dass sie nicht krystallisirt erhalten werden können. — Die Bariumverbindung, $2(C_8H_9Ba\Theta_2) + 3H_2\Theta$, wird mit Aetzbaryt wie die Kaliumverbindung erhalten und bildet weisse, atlasglänzende Schuppen.

Die Aethylverbindung, $C_8H_9(C_2H_5)\Theta_2$, entsteht beim Erhitzen der Kaliumverbindung mit Jodäthyl und ist ein unzersetzt siedendes Oel von schwach aromatischem Geruch.

Brom wirkt heftig auf Kreosot ein und bildet damit eine feste krystallinische Masse, die aus der Lösung in starker erwärmter Essigsäure feine, weisse Nadeln, $C_{16}H_{15}Br_5\Theta_4$, liefert. In Wasser sind sie nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Chlor verhält sich ähnlich und bildet ein gleichfalls in Nadeln krystallisirendes Substitutionsproduct, wahrscheinlich $C_8H_7Cl_3\Theta_2$ zusammengesetzt.

Bei Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kalium scheinen der Chinonreihe homologe Producte aus dem Kreosot zu entstehen (v. Gorup-Besanez, Ann. 86, 237). Man lässt Salzsäure und chlorsaures Kalium in gelinder Wärme mehrere Tage auf Kreosot einwirken bis sich Chlor in grossem Ueberschuss entwickelt, und behandelt die harzige Masse mit kaltem Alkohol, welcher gelbe Krystalle von Quadrichlorxylon ungelöst lässt; die alkoholische Lösung setzt nach einigen Stunden einen gelben Niederschlag ab, der mit heissem verdünntem Weingeist ausgezogen eine Lösung liefert, welche beim Erkalten wieder ein Sediment bildet, das endlich nach dem Waschen mit starkem Weingeist und Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Weingeist rhombische Tafeln — Trichlorxylon — darstellt.

Quadrichlorxylon, $C_8H_4Cl_4\Theta_2$(?). — Gelbe, glänzende, sehr leichte Blättchen, die zwischen 180⁰ und 190⁰ sublimiren, sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, in 171 Th. kochendem Alkohol, sehr leicht in Aether und auch in kochender Essigsäure lösen. Von Salzsäure und Salpetersäure werden sie nicht verändert, von concentrirter Schwefelsäure zersetzt und von Ammoniak und Kali mit rothbrauner Farbe gelöst ohne eine krystallisirende Verbindung zu liefern. — Bei Behandlung der in Wasser vertheilten Krystalle mit schwefliger Säure verwandeln sie sich in bräunlichweisse Krystalle, die sich in Aetherweingeist mit gelblicher Farbe lösen und beim Verdunsten der Lösung zuerst zolllange, dunkelviolette Nadeln, dann zolllange blonde Nadeln liefern; letztere scheinen ein Quadrichlorhydroxylon, $C_8H_6Cl_4\Theta_2$(?), zu sein, lösen sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, sublimiren bei 180⁰, werden von Salpetersäure, Eisenchlorid und unterchlorigsaurem Natrium in gelbe Blättchen (Quadrichlorxylon), durch Kochen mit Wasser oder Essigsäure, beim Erwärmen mit salpetersaurem Silber und Behandeln mit Aetherweingeist in die oben genannten violetten Krystalle verwandelt.

Trichlorxylon, $C_8H_5Cl_3O_2$(?). — Glasglänzende, goldgelbe Tafeln, die bei 165° bis 180° sublimiren, sich nicht in Wasser, dagegen in heissem verdünntem Weingeist und in Aether lösen und in der Wärme von Ammoniak und Kali mit braunschwarzer Farbe aufgenommen werden.

Die hier für das Quadrichlorxylon und Trichlorxylon angenommenen Formeln sind von Gerhardt vorgeschlagen, während v. Gorup-Besanez die Formeln $C_{13}H_6Cl_6O_3$ und $C_{13}H_7Cl_5O_3$ giebt.

§. 559. Guajacol, $C_7H_8O_2$. — Ein Gemenge dieser Verbindung mit dem Kreosot wurde schon von Pelletier und Deville (Journ. f. prakt. Chem. 33, 316. Ann. 52, 402), Sobrero (Ann. 48, 19) und Völckel (Ann. 89, 345) bei der trocknen Destillation des Guajacharzes gewonnen und unter dem Namen Guajacol, Pyroguajacsäure und Guajacylwasserstoff beschrieben. Eine Trennung beider Verbindungen wurde von Hlasiwetz (l. c.) ausgeführt. — Das vom Kreosot kaum unterscheidbare Guajacol siedet bei etwa 200°.

Bei der trocknen Destillation des Guajacharzes werden ausser Kreosot und Guajacol noch zwei gut charakterisirte Verbindungen gewonnen, das Guajacen und Pyroguajacin.

Guajacen, C_5H_8O (Pelletier und Deville. Völckel. Gilm, Ann. 106, 379). — Der unter 120° siedende Theil des Destillationsproductes des Guajacharzes wird über gebranntem Kalk destillirt und dann auf den Siedepunkt 118° gebracht. — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, stark bittermandelartig und süsslich riechend, leichter als Wasser und bei 118° siedend. Es färbt sich beim Kochen gelb, löst sich nicht in Ammoniak, verbindet sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien und giebt mit alkoholischer Eisenchloridlösung keine grüne Färbung. Von Chromsäure wird es unter Bildung von Essigsäure, von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt und mit gepulvertem Aetzkali erhitzt es sich, liefert aber beim Schmelzen keine Angelicasäure.

Pyroguajacin (siehe unten).

§. 560. Guajacharz. — Es fliesst aus Einschnitten, welche in Guajacum officinale, einen auf den Antillen wachsenden Baum gemacht werden, oder man gewinnt es durch Erhitzen des Holzes oder Ausziehen desselben mit Weingeist. — Es bildet grünlichbraune, zerreibliche Stücke, die anfangs kaum, später scharf und brennend schmecken, riecht schwach, namentlich beim Zerreiben dem Benzoeharz ähnlich und erweicht zwischen den Zähnen. An der Luft absorbirt es Sauerstoff und färbt sich grün, ein in Guajactinctur getauchtes Papier färbt sich auch in den violetten Strahlen des Spectrums grün, wird aber in den rothen Strahlen oder beim Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur wieder gelb. Alkohol, Aether und Terpentinöl lösen einen grossen Theil des Guajacharzes, die alkoholische Lösung wird durch Wasser weiss, durch Chlor blau, durch Schwefelsäure grün gefällt. — Concentrirte Schwefelsäure löst das Harz; rauchende Salpetersäure färbt es grün, auf Zusatz von wenig Wasser entsteht ein grüner Niederschlag und eine blaue Flüssigkeit, auf Zusatz von mehr Wasser ist der Niederschlag blau und die Flüssigkeit braun. Kalilauge löst es schon in

der Kälte, kohlensaure Alkalien erst beim Erwärmen. — Die weingeistige Lösung des Guajacharzes wird von vielen Metallsalzen und verschiedenen Pflanzen- und Thierstoffen blau gefärbt.

Nach Thierry (Ann 40, 305) ist in dem Guajacharz eine Säure, die Guajacsäure, enthalten, welche nach Deville und Pelletier (Ann. 52, 404) $C_6H_8O_3$ zusammengesetzt ist. — Die weingeistige Lösung des Guajacharzes wird nach der Concentration vom Ausgeschiedenen abgegossen, mit Barytwasser neutralisirt, filtrirt, verdunstet, mit Schwefelsäure das Barium gefällt und das zum Syrup verdampfte Filtrat mit Aether ausgezogen, der beim Verdampfen warzige Krystalle der Guajacsäure hinterlässt, die durch Sublimation in gelinder Wärme gereinigt werden. — Sie bildet der Benzoesäure ähnliche Nadeln und ist leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Das Guajacen könnte daraus nach der Gleichung:

$$C_6H_8O_3 = CO_2 + C_5H_8O$$

entstehen.

Der Hauptbestandtheil des Guajacharzes (Guajacsäure?) wird nach Hlasiwetz (Ann. 112, 182; 119, 266) auf folgende Weise krystallisirt erhalten. — Das Harz (1 Pfund) wird in so viel Weingeist gelöst, dass ein dünner Syrup entsteht, der colirt und mit einer sehr concentrirten Auflösung von Kali ($\frac{1}{2}$ Pfund) in Weingeist vermischt wird. Der nach 24 Stunden entstandene Brei wird zwischen Leinen abgepresst, der Presskuchen mit starkem Alkohol zerrührt, auf einem Filter mit Alkohol abgewaschen, nochmals zwischen Leinen abgepresst, dann fein zerrieben, mit Wasser in einer Schale angerührt, auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Salz vollkommen weiss ist. Dieses Kaliumsalz wird in einer grossen Menge heissem verdünntem Weingeist gelöst, woraus es in krystallinischen Flocken und perlglänzenden Blättchen sich absetzt; die Lösung desselben in kalihaltigem Wasser wird mit Salzsäure vermischt, der Niederschlag in Alkohol gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen oder auch aus heisser Essigsäure umkrystallisirt. — Eine andere Methode besteht darin, dass das gepulverte Harz mit der Hälfte seines Gewichts zu Milch gelöschtem Kalk eine halbe Stunde gekocht, das Flüssige abgeseiht, der Rückstand getrocknet, und in einem Verdrängungsapparat mit heissem Alkohol ausgezogen wird; von dem lichtgelben Auszug wird der Weingeist abdestillirt, der Rückstand in warmer Natronlauge von 1,3 spec. Gew. gelöst, der beim Erkalten sich abscheidende Brei des Natriumsalzes zwischen Leinwand gepresst, zerrieben, aus verdünnter Natronlauge umkrystallisirt und mit Salzsäure zerlegt.

Die Guajacharzsäure, $C_{20}H_{26}O_4$, wie Hlasiwetz diese Säure zum Unterschied von der Guajacsäure Thierry's nennt, krystallisirt aus Weingeist in kleinen, weichen, warzigen Krystallen, aus concentrirter Essigsäure in spröden, concentrisch gruppirten Nadeln, die aus Alkohol krystallisirte Säure riecht schwach nach Vanille, die aus Essigsäure erhaltene ist geruchlos. Die vollkommen reine Säure bleibt an der Luft weiss und färbt sich nicht grünlich, giebt in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Eisenchloridlösung keine blaue, sondern grasgrüne Färbung, wird in alkoholischer Lösung von Chlorwasser nicht blau oder grün gefärbt und färbt sich nicht blau, wenn zu der mit Wasser bis zur milchigen Trübung vermischten weingeistigen Lösung einige Tropfen rother Salpetersäure gesetzt werden. Sie löst sich in Aether, verdünnter Kalilauge, aber nicht in wässrigem Ammoniak, in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe, schmilzt

zwischen 75^0 und 80^0 und erstarrt unmittelbar nach dem Schmelzen krystallinisch, bleibt aber über den Schmelzpunkt erhitzt harzartig. — Salpetersäure wirkt heftig ein und bildet ein gelbes, sprödes Harz; Phosphorchlorid entwickelt aus der Lösung der Säure in Schwefelkohlenstoff Salzsäure und scheidet eine weiche, amorphe, in den Lösungsmitteln sehr wenig lösliche Masse ab.

Die Guajacharzsäure ist zweibasisch; mit den Alkalien bildet sie krystallisirte, mit den übrigen Metallen amorphe Verbindungen; die neutralen Salze zersetzen sich beim Kochen ihrer Lösung unter Bildung saurer Salze, die dann weiter unter Abscheidung freier Säure zerlegt werden. — Das Krystallwasser der Salze entweicht im Luftstrom zwischen 120^0 bis 150^0.

Guajacharzsaures Kalium. Neutrales, $C_{20}H_{24}K_2\Theta_4 + 2H_2\Theta$, oder $3H_2\Theta$. Der Krystallbrei, welcher aus concentrirter Kalilauge und der Säure sich bildet, wird mit Weingeist vermischt und bis zur klaren Lösung erwärmt, worauf beim Erkalten kleine Schuppen anschiessen. — Saures, $C_{20}H_{25}K\Theta_4 + H_2\Theta$. Krümlich krystallinische Masse, die sich beim Kochen der Lösung des neutralen Salzes in verdünntem Weingeist absetzt. — Das Bariumsalz, $C_{20}H_{24}Ba_2\Theta_4$ (bei 160^0), ist ein amorpher Niederschlag.

Bromguajacharzsäure, $C_{20}H_{22}Br_4\Theta_4$. — Brom wird zur Lösung der Säure in Schwefelkohlenstoff getropft, bis sie braun geworden ist, dann im Wasserbade zur Trockne gebracht, der zerriebene Rückstand mit kaltem Weingeist abgewaschen und aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Farblose, glänzende, kurze Nadeln, die in kochendem Weingeist schwer löslich sind. — Chlor wirkt ähnlich auf die Lösung der Guajacharzsäure in Schwefelkohlenstoff.

Pyroguajacin, $C_{19}H_{22}\Theta_3$ (Pelletier und Deville. Ebermayer, Journ. f. prakt. Chem. 62, 291. Nachbauer, Ann. 106, 381. Hlasiwetz, Ann. 119, 277). — Das zuletzt bei der Destillation des Guajacharzes übergehende Oel erstarrt in der Regel und wird durch Pressen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Sublimation gereinigt. — Wird Guajacharzsäure rasch aus einer Retorte überdestillirt, so geht sie zum grössten Theil unverändert über; destillirt man dagegen langsam, so wird sie hauptsächlich in Guajacol und Pyroguajacin zerlegt, welches in der Kälte herauskrystallisirt.

Das Pyroguajacin besteht aus irisirenden, bei 183^0 schmelzenden und in höherer Temperatur sublimirenden Blättchen, die ohne Geruch und Geschmack sind, sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether lösen, deren alkoholische Lösung von Eisenchlorid grün, von Chlorwasser beim Erwärmen schmutzigroth gefärbt wird. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Pyroguajacin mit gelber Farbe, welche auf Zusatz von wenig Braunstein oder beim Erwärmen in Dunkelblau übergeht und dann auf Zusatz von Wasser ein dunkelblaues Pulver fallen lässt. — Das Pyroguajacin reagirt neutral, geht aber mit Alkalien krystallisirende Verbindungen ein.

Die Kaliumverbindung, $C_{19}H_{21}K\Theta_3 + 2H_2\Theta$ (?), setzt sich aus der Lösung des Pyroguajacins in heisser Kalilauge beim Erkalten in atlasglänzenden, haarförmigen Krystallen ab, die abgepresst und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt werden; sie krystallisiren daraus in schönen, zarten Prismen, verlieren bei 100^0 das Krystallwasser und färben sich erst grünlich, dann schmutzig blaugrün. — Die Natriumverbindung, $C_{19}H_{21}Na\Theta_3 + H_2\Theta$ (?), bildet irisirende Blättchen.

§. 561. Kapnomor ($C_{20}H_{22}O_2$?) (Reichenbach, Ann. 12, 323. Völckel, Ann. 86, 99). — Bildet sich bei der trocknen Destillation des Holzes, der Steinkohlen, Knochen u. s. w. und findet sich in den schwerer flüchtigen Producten des Theers. Durch Schütteln mit Kali kann es zugleich mit Kreosot dem schweren Theeröl entzogen werden. (Ueber Darstellung vergl. die citirten Abhandlungen.)

Das Kapnomor ist ein wasserhelles, das Licht stark brechendes, dünnflüssiges Liquidum, von 0,977 spec. Gew. bei 20°, gefriert nicht bei — 21°, siedet bei 185° (Reichenbach; 180° bis 208° Völckel), riecht schwach und angenehm dem Rum ähnlich, ist anfangs geschmacklos und schmeckt hinterher unerträglich beissend. Es ist etwas in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und reagirt nicht auf Pflanzenfarben; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe gelöst, von Kalilauge nur bei Gegenwart von Kreosot. Am Licht und an der Luft verändert es sich nicht; beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure bilden sich Oxalsäure und Pikrinsäure.

Picamar (Reichenbach, Ann. 8, 224. Völckel konnte es im schweren Buchenholztheer nicht finden, Ann. 86, 102 und 340). — Die Destillationsproducte des Buchenholztheers, welche 1,08 bis 1,09 spec. Gew. haben, werden schnell mit 8 Th. Kalilauge von 1,15 spec. Gew. gemischt; es wird das an der Oberfläche sich abscheidende Oel abgehoben und die wässrige Lauge nach 24 Stunden von den ausgeschiedenen Krystallen getrennt, welche letztere mehreremal aus heisser Kalilauge umkrystallisirt und mit verdünnter Phosphorsäure zerlegt werden; das sich abscheidende ölige Picamar wird einige Mal mit Wasser und zuletzt für sich im luftverdünnten Raum destillirt. — Fast farbloses, stark lichtbrechendes, etwas dickflüssiges Liquidum von 1,10 spec. Gew. bei 20°; es wird bei — 20° dick und zähe, siedet bei 285°, riecht eigenthümlich, nicht unangenehm, schmeckt unerträglich bitter und zugleich brennend, löst sich in etwa 500 Th. kaltem und 1000 Th. kochendem Wasser und in jedem Verhältniss in Weingeist und Aether. Es bleibt an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, bräunt sich aber beim Sieden. Schwefelsäure löst es mit braungelber Farbe, Salpetersäure verwandelt es in eine rothbraune Masse. — Das Picamar reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Mit den Basen geht es krystallisirende Verbindungen ein. — Die Ammoniumverbindung entsteht beim Uebergiessen des Picamars mit concentrirtem Ammoniak und die bröckliche Masse schiesst aus heisser Lösung in farblosen Krystallen an. — Picamar-Kalium krystallisirt aus einer Lösung des Picamars in heisser Kalilauge in weissen, federförmigen Krystallen.

Ein von Reichenbach (Ann. 8, 217) aus Holztheer und Theeröl dargestelltes Oel, welches später noch von Hess (Ann. 23, 241) und Laurent (Ann. 25, 286; aus bituminösem Schiefer) erhalten und Eupion genannt wurde, scheint wesentlich aus Amyl zu bestehen (Frankland, Ann. 74, 56).

§. 562. Trockne Destillation der Steinkohlen, bituminösen Schiefer, des Holzes, Torfes u. s. w. — Die Destillation dieser Producte wird häufig im Grossen ausgeführt, theils hauptsächlich zur Gewinnung der dabei auftretenden gasförmigen Producte, welche als Leuchtgas angewandt werden, theils wegen der flüssigen und festen Producte. — Auf eine nähere Beschreibung der fabrikmässigen Methoden kann hier nicht eingegangen werden, es sollen nur noch namentlich in der Kürze einige Producte beschrieben werden, die keine reine chemische Verbindungen, sondern Gemenge sind.

Das Leuchtgas wird jetzt vorzugsweise durch trockne Destillation der Steinkohlen in Retorten aus Eisen oder Thon dargestellt und besteht, nachdem es zur möglichsten Abscheidung der Dämpfe flüssiger Kohlenwasserstoffe durch ein Röhrensystem geleitet und zur Entfernung von Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff u. s. w. mit chemisch wirkenden Substanzen wie Kalk, verdünnte Schwefelsäure u. a. in Berührung gebracht ist, im Wesentlichen aus Wasserstoffgas, Sumpfgas, Elayl und Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n}$ und Kohlen-

oxyd. Die Zusammensetzung einiger Sorten Leuchtgas nach Frankland (Ann. 82, 45) ist die folgende:

	1	2	3	4	5	6
Kohlenwasserstoffe $€_n H_{2n}$	5,50	3,05	3,56	3,67	3,53	13,06
Sumpfgas	40,12	41,50	35,28	40,66	35,25	51,20
Wasserstoff	45,74	47,60	51,24	41,15	51,81	25,82
Kohlenoxyd	8,23	7,32	7,40	8,02	8,95	7,85
Kohlensäure	0,41	0,53	0,28	0,29	0,00	0,13
Stickstoff	Spur	Spur	1,80	5,01	0,38	1,51
Sauerstoff	Spur	Spur	0,44	1,20	0,08	0,43

Da das Leuchten der Flamme nur bewirkt wird durch ausgeschiedene zum Glühen gebrachte Kohlenstofftheile, so hängt die Leuchtkraft von der Quantität der Kohlenwasserstoffe $€_n H_{2n}$ ab; Sumpfgas, Wasserstoff und Kohlenoxyd brennen nicht mit leuchtender Flamme, sie bewirken aber eine nothwendige Verdünnung der Kohlenwasserstoffe $€_n H_{2n}$, die ohne diese Beimengung mit russender Flamme verbrennen würden; ausserdem dienen sie gleichsam als Lösungsmittel für die Dämpfe der flüssigen Kohlenwasserstoffe, welche bei der Destillation der Steinkohlen auftreten, und tragen also auch ihrerseits zur Vermehrung der leuchtenden Stoffe in der Flamme bei.

Die flüssigen Producte, welche bei der trocknen Destillation des Holzes und der Steinkohlen auftreten, der Theer und wässrige Flüssigkeiten sind von sehr vielen Chemikern untersucht: Man vergleiche über Steinkohlentheer und Holztheer: Reichenbach, Schweigg. Journ. 59, 436; 61, 175 und 273 und 464; 62, 46 und 129 und 273; 65, 295 und 461; 66, 301 und 345; 67, 1 und 57 und 274; 68, 1 und 57 und 228 und 239 und 295 und 351 und 399. Völckel, Ann. 80, 306; 82, 49; 86, 66 und 331. Ueber Steinkohlentheer: Unverdorben, Pogg. Ann. 8, 397. Runge, ibid. 31, 65 und 513; 32, 308. Laurent, Ann. 3, 9. Hofmann, Ann. 47, 37. Anderson, Ann. 60, 86. Mansfield, Ann. 69, 162. Ueber Braunkohle, bituminösen Schiefer und Torf: Laurent, Ann. 25, 283. Vohl, Ann. 97, 9; 98, 181; 103, 283; 107, 45; 109, 192. Ueber Zucker: Völckel, Ann. 85, 59; 86, 63; 87, 303. Ueber thierische Materien: Anderson, Ann. 70, 32; 80, 44; 94, 358; 105, 335 und noch viele Andere.

Die flüssigen Producte der trocknen Destillation trennen sich in der Ruhe in eine wässrige Schicht und eine ölförmige. — In der wässrigen Schicht findet man Kohlensäure und Ammoniak, und in der von der Destillation des Holzes herrührenden sind noch Holzgeist (§. 61), Essigsäure (§. 115), Essigsäure-Methyläther (§. 126), Aceton und verwandte Körper (§. 142) nachgewiesen.

Der Theer ist ein dickflüssiges, dunkel gefärbtes, eigenthümlich riechendes (zuweilen sehr widerlich riechendes, z. B. vom Torf) Liquidum, das bei der Destillation die verschiedenartigsten Producte liefert. Der Steinkohlentheer liefert eine wässrige Flüssigkeit, ein Oel leichter als Wasser, leichtes Steinkohlentheeröl, ein Oel schwerer als Wasser, schweres Steinkohlentheeröl, Naphtalin, welches in grosser Menge im Steinkohlentheeröl aufgelöst ist; die Destillation wird entweder so lange fortgesetzt, bis der Rückstand in der Rothglühhitze keine flüchtigen Producte mehr abgiebt, er besteht dann aus einer dem Koaks gleichenden Masse; oder die Destillation wird nicht bis zum Austreiben aller flüchtigen Producte fortgesetzt, der Rückstand ist dann eine in der Wärme flüssige, beim Erkalten erstarrende schwarze Masse, der Asphalt.

Das leichte Steinkohlentheeröl enthält Alkohole: Phenylalkohol (§. 387) und Cressylalkohol (§. 393), die durch Schütteln mit Alkalien; Basen: Anilin (§. 398), Leukolin u. s. w., die durch Schütteln mit Säuren entfernt werden und endlich in grösster Menge die Kohlenwasserstoffe Benzol und Homologe (§. 414). — Das schwere Steinkohlentheeröl enthält die eben genannten Alkohole und Basen in noch bedeutenderer Menge, ferner flüssige Kohlenwasserstoffe, die noch nicht untersucht sind, und in Auflösung Naphtalin. In den zuletzt über-

gehenden Producten des Steinkohlentheers sind noch die festen Kohlenwasserstoffe Paranaphtalin, Pyren und Chrysen nachgewiesen.

In den flüssigen bei der Destillation des Holztheers auftretenden Producten sind vorzüglich die Kohlenwasserstoffe Benzol und Homologe, ferner Phenylalkohol, Kreosot, Furfurol, Capnomor, Picamar u. a. nachgewiesen; die festen, krystallisirenden Kohlenwasserstoffe aus dem Holztheer hat man unter dem Namen Paraffin (§. 156) zusammengefasst.

Die schottische Bogheadkohle (Hamburg), bituminöse Schiefer (Bonn) und Torf (Irland) werden in neuerer Zeit vielfach auf Paraffin und flüssige Leuchtmaterialien bearbeitet; das Material wird in eisernen Retorten bei sehr allmälig, zuletzt bis zum Rothglühen gesteigerter Hitze destillirt, der resultirende Theer nochmals rectificirt und zwar nur bis zur Bildung des Asphalts, oder bis zum Rothglühen, bis zur Bildung von Theerkoaks erhitzt. Das flüssige Destillat wird durch Behandeln mit Natronlauge und Schwefelsäure von sauren und basischen Körpern befreit und wieder destillirt. Man erhält 1) Photogen (Hydrocarbür); farblose, schwach riechende Flüssigkeit, von 0,815 bis 0,820 spec. Gew. und zwischen 100° und 300° siedend, welche in eigenthümlich construirten Lampen mit schön weissem Lichte verbrennt; es besteht wahrscheinlich aus Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}. 2) Das nach dem Photogen übergehende Product ist reich an Paraffin, welches man an einem kühlen Orte herauskrystallisiren lässt; das vom Paraffin befreite Oel liefert bei der Destillation das Solaröl; dickflüssiges, hellweingelbes, fast geruchloses Liquidum von 0,885 bis 0,895 spec. Gew. und zwischen 240° und 300° siedend; es wird ebenfalls als Beleuchtungsmaterial verwandt. — Der paraffinhaltige Rückstand, welcher bei der Destillation des Solaröls in den Retorten bleibt, dient als Maschinenschmiere.

Das Paraffin wird in Trichtern, deren untere Mündung mit einem luftverdünnten Raume in Verbindung steht (Lutschapparat) grösstentheils von anhängendem Oele befreit und der Rest desselben durch Schmelzen, starkes Pressen der in Tafeln gegossenen Masse und Behandeln mit überhitztem Wasserdampf entfernt; so gereinigt dient es zur Lichtefabrikation.

Verschiedene Säuren.

§. 563. Nelkensäure, Eugensäure, $C_{10}H_{12}O_2$. — Sie wurde von Bonastre 1827 im Nelkenöl entdeckt und von Stenhouse (Ann. 95, 103) im Zimmtblätteröl von Ceylon nachgewiesen; kommt ferner im Pimentöl — aus den Früchten von Myrtus communis —, dem flüchtigen Oele des brasilianischen Nelkenzimmts — von Persea caryophyllata — und dem Oele des weissen Zimmts — Rinde von Canella alba — vor; in den ersten dieser Oele ist ausserdem ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ enthalten (siehe unten). Ueber die Zusammensetzung des Oels wurden zuerst abweichende Resultate gewonnen (Dumas, Ann. 9, 65; 27, 151. Ettling, Ann. 9, 68. Böckmann, Ann. 27, 155. Stenhouse, Ann. 95, 103) und erst später (Calvi, Ann. 99, 242. Brüning, Ann. 104, 202. Williams, Ann. 107, 238. Cahours, Ann. 108, 320) die schon von Gerhardt vermuthete Formel $C_{10}H_{12}O_2$ festgestellt.

Das Nelkenöl (aus den Blüthenknospen von Caryophyllus aromaticus) wird mit mässig starker Kalilösung behandelt, welche die Nelkensäure löst und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_8$ ungelöst lässt; die gesonderte alkalische Lösung wird einige Zeit zur vollständigen Entfernung des Kohlenwasserstoffs gekocht, mit einer stärkeren Säure dann die Nelkensäure abgeschieden und diese nach dem Trocknen über Chlorcalcium rectificirt. — Frisch destillirt ist die Säure vollkommen farblos, wird aber bald, auch in vollkommen verschlossenen Gefässen braun, besitzt bei 14° das spec. Gew. 1,0684, siedet bei

251° bis 253°, löst sich nicht in Wasser, schmeckt scharf und brennend und riecht wie die Gewürznelke. — Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure und ein braunes Harz; Phosphorchlorid, Chlor und Brom bilden nicht bestimmt charakterisirte, zähe, nicht flüchtige Producte, die Chlorüre der Säuren bilden mit ihr krystallisirbare Verbindungen (Cahours).

Das Bariumsalz liefert bei der Destillation mit überschüssigem Baryt unter anderen Producten einen bei 142° siedenden Kohlenwasserstoff, wie es scheint $\mathrm{G_9H_{12}}$ zusammengesetzt (Church, Journ. f. prakt. Chem. 65, 384). Nach Calvi (l. c.) soll bei der Destillation mit Aetzbaryt die Nelkensäure in ein isomerisches, in Kalilauge aber nicht mehr lösliches Oel verwandelt werden. — Die Nelkensäure reagirt sauer und bildet mit den Metallen krystallisirende Salze, die sich jedoch leicht braun färben und beim Abdampfen ihrer Lösungen Säure verlieren.

Nelkensaures Ammonium wird durch Einleiten von trocknem Ammoniak in Nelkenöl und Waschen des Products mit Aether in schönen Krystallblättern erhalten, die etwas über 0° schmelzen und Ammoniak verlieren. — Nelkensaures Kalium fällt in weissen Krystallblättchen auf Zusatz von Kalilösung und Weingeist zur Nelkensäure; das Salz scheint $\mathrm{G_{10}H_{11}K\Theta_2, G_{10}H_{12}\Theta_2 + H_2\Theta}$ zusammengesetzt zu sein und zersetzt sich schon bei 100°. — Nelkensaures Barium, $\mathrm{G_{10}H_{11}Ba\Theta_2}$, scheidet sich auf Zusatz von verdünntem Barytwasser zur weingeistigen Lösung der Säure in weissen Krystallblättchen ab, die sich aus Wasser und Weingeist unzersetzt umkrystallisiren lassen.

Nelkensäure-Aethyläther, $\mathrm{G_{10}H_{11}(G_2H_5)\Theta_2}$. — Er wird aus der Kaliumverbindung und Jodäthyl dargestellt und durch Waschen mit Kali und Destillation gereinigt. — Farblose, neutrale, entfernt nach Gewürznelken riechende Flüssigkeit, die gegen 240° siedet.

Benzeugenyl, $\left.\begin{matrix}\mathrm{G_{10}H_{11}\Theta} \\ \mathrm{G_7H_5\Theta}\end{matrix}\right\}\Theta$. — Nelkensäure und Benzoylchlorür erhitzt man bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung, vermischt nach dem Erkalten mit Kalilauge und krystallisirt das darin Unlösliche aus kochendem Alkohol. — Farblose Nadeln, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in heissem Alkohol und Aether, zwischen 50° und 55° schmelzend und über 360° unzersetzt siedend. Wässrige concentrirte Kalilauge verändert die Verbindung auch beim Kochen nicht, mit festem Aetzkali geschmolzen entstehen Benzoesäure und Nelkensäure.

Tolueugenyl, $\left.\begin{matrix}\mathrm{G_{10}H_{11}\Theta} \\ \mathrm{G_8H_7\Theta}\end{matrix}\right\}\Theta$. — Gleicht vollkommen der vorigen Verbindung.

Cumeugenyl, $\left.\begin{matrix}\mathrm{G_{10}H_{11}\Theta} \\ \mathrm{G_{10}H_{11}\Theta}\end{matrix}\right\}\Theta$. — Farblose Tafeln, die schon in niedriger Temperatur schmelzen und über 400° sich verflüchtigen.

Anisylchlorür bildet ein den vorigen ähnliches Product.

Eugensäure verschluckt mit Begierde Cyansäuredämpfe und verwandelt sich in eine dicke Masse, die aus der Lösung in heissem Alkohol lange glänzende Nadeln von Eugenallophansäure, $\mathrm{G_{12}H_{14}N_2\Theta_4}$ (vergl. §. 168) liefert. Sie ist nicht in Wasser, wenig in

kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol und in Aether löslich, ohne Geruch und Geschmack, zersetzt sich nicht an der Luft, liefert beim Erhitzen Eugensäure und Cyanursäure, beim Zusammenreiben mit Barythydrat allophansaures und eugensaures Barium, scheint aber mit weingeistigem Kali kein allophansaures Kalium zu geben (Baeyer, Ann. 114, 163).

Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ im Nelkenöl siedet bei 251° (Williams; 255° Brüning), besitzt bei 14° das spec. Gew. 0,9016, riecht dem Terpentinöl ähnlich, löst sich schwierig in Weingeist und absorbirt Salzsäuregas ohne damit eine feste Verbindung zu geben (Ettling. Brüning. Williams l. c.).

Nach Sobrero (Ann. 54, 87) geht bei trockner Destillation des reinen Olivils eine Säure über, Pyrolivilsäure, die der Eugensäure sehr ähnlich oder identisch ist. — Das Destillat wird in Aether gelöst und die Lösung in einem Kohlensäurestrome bei allmälig gesteigerter Temperatur destillirt. Die Eigenschaften der über 200° siedenden ölförmigen Pyrolivilsäure stimmen fast vollständig mit den von der Eugensäure angegebenen, nur setzt sich aus der Lösung in Kalilauge kein krystallisirtes Salz ab; auch die Zusammensetzung beider Säuren weicht so wenig von einander ab (Pyrolivilsäure, $2 C_{10}H_{12}O_2 + H_2O$), dass die Pyrolivilsäure als eine nicht ganz reine Eugensäure betrachtet werden kann.

§. 564. Carmufelsäure, $C_{12}H_{20}O_{16}$ (Muspratt und Danson, Journ. f. prakt. Chem. 55, 25). — Gewürznelken (20 Pfd.) werden wiederholt mit Wasser (270 Pfd.) ausgekocht, die Auszüge eingedampft (auf 54 Pfd.), in 20 bis 30 Th. getheilt, mit kalter Salpetersäure vermischt und mehrere Tage auf dem Sandbade erwärmt; es entwickelt sich heftig riechendes Gas und es scheiden sich weisse Flocken ab, die gesammelt und mit heissem Wasser ausgezogen werden; die beim Abdampfen der Lösung sich abscheidenden Blättchen werden durch Fällen der heissen wässrigen Lösung mit Bleizucker in das Bleisalz verwandelt, welches man mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die Carmufelsäure bildet nach dem Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle farblose, glimmerartige Blättchen, löst sich schwierig in kochendem Wasser, nicht in kaltem Wasser, Weingeist und Aether, schmilzt beim Erhitzen und liefert nach verbrennendem Zucker riechende Dämpfe. Ihre Lösung in den Alkalien giebt mit den Salzen der alkalischen Erden und Metalle Niederschläge: das Bariumsalz ist $C_{12}H_{19}BaO_{16}$, das Bleisalz $C_{12}H_{19}PbO_{16}$ zusammengesetzt.

§. 565. Aloin, $C_{17}H_{18}O_7$. — Es ist der purgirend wirkende Stoff der Aloe und wurde von Smith entdeckt und von Stenhouse (Ann. 77, 208) untersucht. — Aloe nennt man den eingedickten Saft mehrerer Aloearten — Aloe soccotrina (Arabien), A. spicata und linguaeformis (Cap der guten Hoffnung), A. vulgaris (Jamaika und Barbados) —; sie besteht aus rothbraunen Massen, mit muschligem, glänzendem Bruch, ist in dünnen Blättchen mit rother Farbe durchscheinend, riecht schwach nach Myrrhe, schmeckt sehr bitter und löst sich in Alkohol und kochendem Wasser. — Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht zuerst Aloetinsäure, dann Chrysamminsäure und zuletzt Pikrinsäure und Oxalsäure. Zur Darstellung des Aloins kann nur Barbados-Aloe angewandt werden, in den übrigen Sorten ist es zu sehr mit fremdartigen Bestandtheilen gemengt. — Barbados-Aloe wird mit Sand zerrieben, mit kaltem Wasser ausgezogen und der Auszug im Vacuum zum Syrup verdunstet; an einem kühlen Orte verwandelt sich dieser Syup in einigen Tagen in einen Brei kleiner körniger Krystalle, die man zwischen Papier abpresst und aus höch-

stens 65° warmem Wasser umkrystallisirt. — Aus warmer weingeistiger Lösung krystallisirt das Aloin in blassgelben, sternförmig vereinigten kleinen Nàdeln, schmeckt anfangs süss, später sehr bitter, löst sich in Wasser und Alkohol kaum in der Kälte, leichter in der Wärme, verwandelt sich bei 100° allmälig in ein braunes Harz, schmilzt bei 150° und liefert bei trockner Destillation ein flüchtiges Oel und Harz. — In kaustischen und kohlensauren Alkalien löst es sich leicht mit gelber Farbe, die Lösung bräunt sich an der Luft und verharzt; auch beim Kochen mit Säuren tritt Verharzung ein. Chlor fällt aus der wässrigen Lösung einen gelben, amorphen, chlorhaltigen Körper, Brom bildet Bromaloin; Salzsäure und chlorsaures Kalium bilden einen nicht krystallisirenden Syrup, aber kein Chloranil. Rauchende Salpetersäure löst das Aloin in der Kälte mit rother Farbe und concentrirte Schwefelsäure fällt aus der Lösung einen gelben, beim Erhitzen verpuffenden Niederschlag; beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Chrysaminsäure.

Bromaloin, $C_{17}H_{15}Br_3O_7$. — Der von überschüssigem Brom in einer wässrigen Aloinlösung hervorgebrachte Niederschlag wird aus heissem Weingeist umkrystallisirt. — Gelbe, glänzende, sternförmig vereinigte Nadeln, sehr leicht in heissem Weingeist, aber weniger als das Aloin in kaltem Wasser und Weingeist löslich.

Aloetinsäure, $2(C_7H_2(NO_2)_2O) + H_2O$? — Sie bildet sich bei der ersten Einwirkung der Salpetersäure auf Aloe (Schunck. Mulder, vergl. Chrysaminsäure). — 1 Th. Aloe erwärmt man mit 8 Th. starker Salpetersäure und verdunstet nach beendigter Einwirkung in gelinder Wärme, wobei sich ein gelbes Pulver — ein Gemenge von Aloetinsäure und Chrysaminsäure — abscheidet, dessen Menge sich auf Zusatz von Wasser noch vermehrt. Der Niederschlag wird mit kochendem Alkohol ausgezogen, der die Chrysaminsäure ungelöst lässt, oder mit kohlensaurem Kalium behandelt und die von chrysaminsaurem Kalium filtrirte Lösung mit Salpetersäure zersetzt. — Die Aloetinsäure ist ein orangefarbenes, krystallinisches Pulver, wenig in kaltem, mehr in kochendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich. Salpetersäure oxydirt die Aloetinsäure zu Chrysaminsäure, von Kali- und Natronlauge wird sie mit rother, von Ammoniak mit violetter Farbe gelöst. — Aloetinsaures Kalium besteht aus leicht löslichen, rothen, glänzenden Nadeln. — Aloetinsaures Barium, $C_7HBa(NO_2)O + H_2O$, ist ein in Wasser unlösliches Pulver, welches bei der Digestion der Aloetinsäure mit einer Lösung von essigsaurem Barium entsteht.

Chrysaminsäure, $C_7H_2(NO_2)_2O_2$. — Diese Säure entsteht bei Behandlung der Aloe mit Salpetersäure und ist von Schunck (Ann. 39, 1; 65, 234) und Mulder (Journ. f. prakt. Chem. 48, 1) genauer untersucht. — In einem geräumigen Kolben wird 1 Th. Aloe mit 8 Th. starker Salpetersäure gelinde erwärmt, nach beginnender Einwirkung der Kolben vom Feuer entfernt und nach Beendigung der Gasentwickelung der Inhalt in einer Retorte destillirt; wenn die meiste Salpetersäure entfernt ist, wird der Rückstand nochmals mit 3 bis 4 Th. starker Salpetersäure destillirt. Wasser fällt aus dem Rückstande ein Gemenge von Chrysaminsäure und Aloetinsäure, während Oxalsäure und Pikrinsäure in Lösung bleiben. Das Gemenge von Chrysaminsäure und Aloetinsäure wird in einem Mörser mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium zerrieben, die gallertartige Masse auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen und in einer grossen Menge siedenden Wassers ge-

löst, woraus beim Erkalten das chrysaminsaure Kalium in goldgelben Blättchen krystallisirt. Das Kaliumsalz endlich wird in heisser wässriger Lösung mit Salpetersäure zersetzt und die niederfallende Chrysaminsäure so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr gelb, sondern purpurroth abläuft. — Die Chrysaminsäure ist ein gelbes Pulver, meistens amorph, zuweilen auch — wenn sie sich langsam aus salpetersaurer Lösung absetzte — krystallinisch, schmilzt beim Erhitzen unter starker Gasentwickelung und Bildung gelber Dämpfe und verpufft bei raschem Erhitzen; sie schmeckt bitter, löst sich wenig in kaltem Wasser, in etwas grösserer Menge mit purpurrother Farbe in kochendem Wasser und noch leichter in Alkohol und Aether. Mit verdünnten Säuren kann sie ohne Zersetzung gekocht werden, von heisser concentrirter Salpetersäure wird sie in Pikrinsäure, von siedender concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von Untersalpetersäure, schwefliger Säure, Kohlensäure und Kohlenoxyd in eine in Wasser unlösliche, violette Substanz (Chryjodin, Mulder) verwandelt. Trocknes Chlor entwickelt in der Wärme Salzsäure, wässriger Chlorkalk bei der Destillation Chlorpikrin. — Die Lösung kaustischer Alkalien und alkalischer Erden lösen die Chrysaminsäure unter Zersetzung mit schwarzbrauner Farbe (nach Mulder enthalten die Lösungen Chrysatrinsäure, die durch Säuren nicht gefällt wird, nach Schunck scheiden Säuren aus der Lösung braune Aloeresinsäure ab). — Trocknes Ammoniakgas bildet bei 100° mit der Chrysaminsäure unter Wasserentwickelung Chrysamid, welches auch aus der Lösung der Chrysaminsäure in heissem wässrigem Ammoniak anschiesst. — Reducirende Substanzen — Schwefelkalium, Zinnchlorür — verwandeln die Chrysaminsäure in Hydrochrysamid; Schwefelammonium färbt sie violett, beim Erwärmen indigblau; schweflige Säure durch die ammoniakalische Lösung geleitet färbt sie zuerst violett, dann braun.

Die Salze der Chrysaminsäure krystallisiren meistens in kleinen Nadeln oder Schuppen, besitzen goldgrünen Metallglanz, sind alle schwer löslich in Wasser und verpuffen heftig beim Erhitzen. — Das Kaliumsalz, $2(C_7HK(NO_2)_2O_2) + 3H_2O$, bildet goldgrüne Blättchen, die sich ziemlich leicht in kochendem, aber erst in 1250 Th. kaltem Wasser lösen. — Das Natriumsalz, $2(C_7HK(NO_2)_2O_2) + 3H_2O$, gleicht dem Kaliumsalz und ist ebenso schwer löslich. — Das Bariumsalz, $2(C_7HBa(NO_2)_2O_2) + 5H_2O$, ist ein zinnoberrother, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — Das Silbersalz ist dunkelviolett und unlöslich in Wasser.

Amide der Chrysaminsäure. — Aus der Lösung der Chrysaminsäure in heissem Ammoniak krystallisiren beim Erkalten grüne metallisch glänzende Nadeln (Schunck); oder behandelt man die Chrysaminsäure mit überschüssigem Ammoniak, wäscht die entstandene Gallerte mit Wasser und trocknet bei 100°, so bleibt ein dunkelviolettes, amorphes Pulver, das aus der Lösung in kochendem Wasser in goldgrünen Blättchen krystallisirt (Mulder). — Aus diesen Krystallen entwickelt Kali schon in der Kälte Ammoniak, kalte Säuren scheiden aber keine Chrysaminsäure aus; beim Kochen mit concentrirten Säuren werden dagegen ein Ammoniumsalz und Chrysaminsäure gebildet. Die wässrige Lösung der Krystalle giebt mit Chlorbarium und Ammoniak einen Niederschlag, der $C_7H_4Ba(NO_2)_2NO_2$ zusammengesetzt ist; reibt man die Krystalle mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium zusammen, wäscht mit kaltem Wasser und löst den Rückstand in heissem Wasser, so krystallisirt eine Kaliumverbindung, die im Aeussern dem chrysaminsauren Kalium gleicht, aber mit

Kalilauge — wie auch die vorhin erwähnte Bariumverbindung — Ammoniak entwickelt. — Das Verhalten der Chrysaminsäure gegen Ammoniak bedarf, um es erklären zu können, einer neuen Untersuchung. Nach Gerhardt (Traité 4, 253) giebt es zwei Amide der Chrysaminsäure:

Chrysamid, $\left.\begin{matrix} C_7H(NO_2)_2O \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$, und Chrysamidsäure, $\left.\begin{matrix} N(C_7H(NO_2)_2O)H_2 \\ H\end{matrix}\right\}N$, die leicht in einander übergehen, ersteres in letztere durch Aufnahme von H_2O, letztere in ersteres durch Abgabe von H_2O. — Die von Mulder und Schunck ausgeführten Analysen der Krystalle, welche aus Chrysaminsäure und Ammoniak sich bilden, führen zu einer Formel, die zwischen den beiden genannten liegt, sie waren daher wohl ein Gemenge des Chrysamid mit Chrysamidsäure.

Hydrochrysamid, $C_7H_6(NO_2)NO$, ($C_7H_4(NO_2)(NH_2)O$?). — In die kochende Schwefelkaliumlösung, welche überschüssige Kalilauge enthält, wird Chrysaminsäure getragen; aus der blauen Lösung scheiden sich Krystallnadeln ab, die aus kochender Kalilauge umkrystallisirt werden. — Indigblaue, fast schwarze Nadeln, die beim Erhitzen blaue Dämpfe und ein aus blauen Nadeln bestehendes Sublimat geben, zum grössten Theil aber unter Ammoniakentwickelung ohne Verpuffung zersetzt werden, sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist lösen, leichter von den kohlensauren und kaustischen Alkalien gelöst und von Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt werden (Schunck).

§. 566. **Chelidonsäure**, $C_7H_4O_6$ (sie enthält O weniger als die Meconsäure; Probst, Ann. 29, 113. Lerch, Ann. 57, 273. Wilde). — Sie findet sich in allen Theilen von Chelidonium majus, in grösster Menge zur Blüthenzeit; im jungen Kraute kommt Chelidonsäure nur in Spuren, aber viel Aepfelsäure vor. — Der ausgepresste Saft wird durch Erhitzen coagulirt, filtrirt, mit geringen Mengen Salpetersäure angesäuert (auf 20 Pfd. Saft 1 Drachme Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. Hutstein, Jahresber. 1851, 431) und mit salpetersaurem Blei gefällt. Durch die Salpetersäure wird das äpfelsaure Blei in Lösung gehalten, während das chelidonsaure Blei niederfällt; ist zu viel Salpetersäure zugesetzt, so bleibt auch chelidonsaures Blei in der Flüssigkeit, welches durch überschüssiges salpetersaures Blei ebenfalls gelöst wird. Der Niederschlag — chelidonsaures Blei und Calcium — wird mit Wasser angerührt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt (welches mehrtägiges Einleiten erfordert), die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, nach Zusatz von etwas Thierkohle bis zur Salzhaut eingedampft und das Filtrat zur Krystallisation hingestellt. Das chelidonsaure Calcium wird mit kohlensaurem Ammonium und das chelidonsaure Ammonium endlich mit Salzsäure zersetzt.

Die Chelidonsäure krystallisirt beim langsamen Abdampfen der Lösung in langen, seideglänzenden Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser auf 2 Mol. Säure, beim raschen Abkühlen der heiss gesättigten Lösung in feinen verfilzten Nadeln, die nur 1 Mol. Krystallwasser enthalten; sie verwittert an der Luft und verliert über Schwefelsäure und bei 100⁰ ihr Krystallwasser vollständig, bei 150⁰ verliert sie wieder Wasser und bei 220⁰ bis 225⁰ wird sie weich, entwickelt Kohlensäure und der Rückstand tritt an heisses Wasser eine neue, in harten gelblichen Krusten krystallisirende Säure ab. Die bei 100⁰ getrocknete Säure löst sich in 166 Th. Wasser von 8⁰ und in 26 Th. kochendem Wasser, in etwa 700 Th. Weingeist von 22⁰. In Säuren ist sie nicht viel löslicher als in Wasser, von heisser Salzsäure wird sie nicht zer-

setzt, concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte unverändert, beim Erwärmen tritt Färbung und Gasentwickelung ein; Salpetersäure zersetzt sie schwierig. — Wird Brom zu mit Wasser angerührter Chelidonsäure gefügt und die Einwirkung durch Wärme unterstützt, so scheidet sich am Boden ein schweres Oel ab. Bei der Destillation geht mit den Wasrerdämpfen Bromoform über, während das in der Retorte zurückbleibende Oel krystallinisch erstarrt. Dieser Rückstand löst sich in Aether und krystallisirt beim Verdunsten desselben wieder heraus; die Krystalle sind unlöslich in Sodalösung, löslich in Ammoniak, schmelzen bei etwa 100° und sind $\mathrm{C_3HBr_5O}$ zusammengesetzt, also wahrscheinlich fünffach gebromtes Aceton. Bei der Zersetzung der Chelidonsäure entsteht endlich noch Oxalsäure. Die Zersetzung der Chelidonsäure erfolgt mithin nach der Gleichung:

$$\mathrm{C_7H_4O_6 + 10\,Br + 3\,H_2O = C_3HBr_5O + 2\,C_2H_2O_4 + 5\,HBr}$$

(Wilde). — Die Chelidonsäure löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung und bildet drei Reihen von Salzen.

Die dreibasischen Salze, $\mathrm{C_7HM_3O_6}$, sind gelb gefärbt, die der Alkalimetalle leicht löslich, krystallisirbar und ziehen Kohlensäure aus der Luft an, die der übrigen Metalle nicht oder schwer löslich.

Die zweibasischen Salze, $\mathrm{C_7H_2M_2O_6}$, sind farblos und entstehen, wenn eine verdünnte Lösung der Chelidonsäure mit den kohlensauren Salzen neutralisirt wird; sie sind meistens löslich und krystallisirbar. Von den Säuren werden sie in einbasische, von den Alkalien unter Eintreten der gelben Färbung in dreibasische Salze übergeführt. Sie reagiren nicht auf Lackmus.

Die einbasischen Salze, $\mathrm{C_7H_3MO_6}$, werden aus den vorhergehenden durch Zusatz einer verdünnten Mineralsäure oder von Chelidonsäure ($^1/_3$ Gew. auf 1 Gew. des zweibasischen Salzes) dargestellt, sind krystallisirbar, zerlegen sich aber bei häufigem Umkrystallisiren unter Bildung zweibasischer Salze. Sie reagiren sauer.

Chelidonsaures Ammonium. Zweibasisches, $\mathrm{C_7H_2(NH_4)_2O_6 + 2H_2O}$. Seideglänzende Nadeln, die durch Zersetzen des zweibasischen Calciumsalzes mit kohlensaurem Ammonium und Verdunsten des Filtrats gewonnen werden; sie schmelzen bei 160°, entwickeln kohlensaures Ammonium und hinterlassen eine eigenthümliche Säure. — Chelidonsaures Natrium. Einbasisches, $\mathrm{C_7H_3NaO_6 + 2H_2O}$. Feine Nadeln. — Zweibasisches, $\mathrm{C_7H_2Na_2O_6 + 4H_2O}$. Es ist sehr leicht löslich und efflorescirt in Nadeln beim Verdunsten der Lösung an der Luft. — Chelidonsaures Barium. Zweibasisches, $\mathrm{C_7H_2Ba_2O_6 + H_2O}$ (bei 100°). Schwer lösliches Krystallpulver, das aus Chelidonsäure und Barytwasser gewonnen wird. — Dreibasisches, $\mathrm{C_7HBa_3O_6 + 3H_2O}$. Citronengelbes Pulver, das Chlorbarium aus der heissen, mit Ammoniak übersättigten Lösung der Chelidonsäure fällt. Aus der Lösung in heisser Salzsäure schiessen Krystalle $\mathrm{C_7H_3BaO_6, C_7H_4O_6 + 2H_2O}$ an. — Chelidonsaures Calcium. Zweibasisches, $\mathrm{C_7H_2Ca_2O_3 + 3H_2O}$ (bei 100°). Die Chelidonsäure wird mit kohlensaurem Calcium gekocht. Seideglänzende, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln. Aus der Lösung in heisser Salzsäure scheiden sich Nadeln, $\mathrm{C_7HCa_3O_6, C_7H_4O_6 + 2H_2O}$, ab. — Dreibasisches, $\mathrm{C_7HCa_3O_6 + 3H_2O}$ (bei 100°). Es scheidet sich als gelbes, amorphes Pulver ab, wenn das zweibasische Salz mit Ammoniak gekocht oder das mit Ammoniak vermischte Natriumsalz mit Chlorcal-

cium gefällt wird. — Chelidonsaures Eisen wird durch Eisenchlorid als röthlichgelber Niederschlag aus der Lösung eines chelidonsauren Salzes gefällt. — Chelidonsaures Blei. Zweibasisches, $C_7H_2Pb_2O_6 + H_2O$. In kaltem Wasser wenig lösliche, glänzende Blättchen, die salpetersaures Blei aus der verdünnten Lösung des zweibasischen Calciumsalzes fällt. — Dreibasisches, $C_7HPb_3O_6$. Das vorhergehende Salz wird mit Ammoniak behandelt, oder das zweibasische Calciumsalz mit Bleiessig gefällt; gelber, amorpher Niederschlag. — Ein basisches Salz, $2(C_7HPb_3O_6), 3Pb_2O$, scheidet sich beim Vermischen einer heissen, mit Ammoniak versetzten Lösung des zweibasischen Calciumsalzes mit Bleiessig aus. — Chelidonsaures Silber. Einbasisches, $C_7H_3AgO_6 + H_2O$. Die langen Nadeln des zweibasischen Salzes verwandeln sich nach 24 Stunden in der Flüssigkeit in eine schwere, körnig krystallinische Masse, die aus der Lösung in heisser verdünnter Salpetersäure glänzende Nadeln des einbasischen Salzes liefert (Wilde). — Zweibasisches, $C_7H_2Ag_2O_6$. Ein chelidonsaures Alkali wird mit salpetersaurem Silber zersetzt. — Lange, farblose, seideglänzende Nadeln, löslich in Wasser und erst bei 140° bis 150° sich schwärzend und zersetzend. — Dreibasisches, $C_7HAg_3O_6$. Gelber, leicht veränderlicher Niederschlag, welcher von salpetersaurem Silber in der mit Ammoniak vermischten Lösung des zweibasischen Calciumsalzes hervorgebracht wird. — Chelidonsaures Silber-Calcium, $C_7HAg_2CaO_6 + H_2O$, ist ein hellgelber Niederschlag, welcher beim Vermischen concentrirter Lösungen von salpetersaurem Silber und mit Ammoniak versetztem zweibasischem chelidonsaurem Calcium sich bildet.

§. 567. Chelidoninsäure, $C_{14}H_{22}O_{13}$(?). — Von Zwenger (Ann. 14, 350) in Chelidonium majus entdeckt. — Das zur Blüthezeit gesammelte und zerstossene Kraut wird mit Sodalösung ausgekocht, der Auszug nach der Uebersättigung mit Essigsäure mit Bleizucker gefällt und aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit durch vorsichtigen Zusatz von basisch essigsaurem Blei das chelidoninsaure Blei abgeschieden. Dieses Bleisalz wird mit heissem Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade zum Syrup verdunstet und dieser mit kochendem Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung liefert nach dem Abdestilliren des Aethers harte, warzige, gelb gefärbte Krystalle der Chelidoninsäure, die durch vorsichtige Sublimation gereinigt werden. — Die Chelidoninsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in harten, farblosen Tafeln, riecht bei schwachem Erwärmen angenehm aromatisch, schmilzt bei etwa 195° und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch, sublimirt zum Theil schon vor dem Schmelzen und der Dampf reizt in hohem Grade zum Husten. Salpetersäure oxydirt sie zu Oxalsäure. — Sie reagirt stark sauer, löst kohlensaure Salze und metallisches Eisen unter Wasserstoffentwickelung, wird nicht von Bleizucker, jedoch von Bleiessig weiss und krystallinisch gefällt; dieser Niederschlag ($C_{14}H_{16}Pb_6O_{13}$?) löst sich in überschüssigem Bleiessig und in freien Säuren. Salpetersaures Silber erzeugt einen weissen, krystallinischen Niederschlag.

§. 568. Mellithsäure, Honigsteinsäure, $C_4H_2O_4$. — Die Aluminiumverbindung dieser Säure findet sich in einigen Braunkohlenlagern (z. B. Artern in Thüringen) und ist in der Mineralogie unter dem Namen Honigstein bekannt. — Die Säure wurde 1799 von Klaproth entdeckt und vorzüglich von Wöhler (Ann. 37, 263), Schwarz (Ann. 66, 46), Karmrodt (Ann. 81, 164), Erdmann und Marchand (Ann. 68, 331) und Erdmann (Ann. 80, 281) untersucht.

Gepulverter Honigstein wird anhaltend mit kohlensaurem Ammonium gekocht, die Flüssigkeit nach Zusatz von kaustischem Ammoniak filtrirt, die Lösung des entstandenen mellithsauren Ammoniums zur Krystallisation gebracht, dieses Salz bis zur vollständigen Zersetzung mit Barytwasser gekocht, das mellithsaure Barium endlich mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet. — Die Mellithsäure krystallisirt in weissen, sehr sauren Nadeln, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, verändert sich nicht an der Luft, schmilzt beim Erhitzen und liefert bei trockner Destillation Pyromellithsäure. — Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lassen sie selbst beim Kochen unverändert, Brom und Jodwasserstoffsäure zeigen bei 100° im zugeschmolzenen Rohre keine Einwirkung. — Die Mellithsäure ist zweibasisch. Ihre Salze entwickeln beim Erhitzen einen an Cumarin erinnernden Geruch.

Mellithsaures Ammonium. Neutrales, $C_4(NH_4)_2O_4 + 3H_2O$. Es schiesst in Krystallen an, welche zwei verschiedenen, zum rhombischen Systeme gehörenden Formen angehören und welche sich auch dadurch unterscheiden, dass die einen nur langsam, die anderen so wie man sie aus der Mutterlauge nimmt, Wasser abgeben und undurchsichtig werden. Bei 150° verlieren sie Wasser und Ammoniak und verwandeln sich in Paramid und euchronsaures Ammonium; über 160° treten andere Zersetzungsproducte auf; beim Erhitzen in einer Retorte auf 300° bis 350° entweichen Wasser und kohlensaures Ammonium und es bildet sich ein blaugrünes, halb geschmolzenes und ein weisses krystallinisches Sublimat, während der Rückstand Kohle, gelbe, glänzende Nadeln und eine in Wasser lösliche, saure Substanz enthält. Die Lösung des mellithsauren Ammoniums verliert beim Kochen Ammoniak. — Saures, $2C_4H(NH_4)O_4, C_4H_2O_4 + 4H_2O$. Mellithsaures Kupfer-Ammonium wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Prismen. — Mellithsaures Kalium. Neutrales, $C_4K_2O_4 + 3H_2O$. Verwitternde, dem Ammoniumsalz isomorphe Krystalle. — Saures, $C_4HKO_4 + 2H_2O$. In Wasser leicht lösliche, grosse, durchsichtige Prismen. — Wird die concentrirte Lösung des neutralen Salzes so lange mit Salpetersäure vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, und dieser durch Erwärmen mit der Flüssigkeit gelöst, so scheiden sich beim Erkalten schwer lösliche Prismen, $4C_4HKO_4, NKO_3 + 3H_2O$, ab. — Mellithsaures Barium. Neutrales, $C_4Ba_2O_4 + H_2O$. Chlorbarium erzeugt in der concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes einen Niederschlag, der sich bald in Blättchen verwandelt. — Mellithsaures Calcium. Weisser Niederschlag, der nach dem Trocknen seideglänzende Nadeln bildet. — Mellithsaures Magnesium. Neutrales, $C_4Mg_2O_4 + 6H_2O$. Heisse Mellithsäurelösung wird mit kohlensaurem Magnesium gesättigt, beim Erkalten scheiden sich Oeltropfen ab, die an der Luft krystallinisch werden; auf Zusatz von Weingeist setzt die Lösung kleine Prismen mit $7H_2O$ ab. — Mellithsaures Aluminium, $C_{12}(\overset{\prime\prime\prime}{al}_2)_3O_{12} + 18H_2O$. Das Kaliumsalz bringt in der Alaunlösung einen krystallinischen Niederschlag hervor. Es findet sich als Mineral, Honigstein, in durchscheinenden, honiggelben Quadratoktaedern von 1,597 spec. Gew., die beim Reiben elektrisch werden, sich in Salpetersäure lösen und von Alkalien unter Abscheidung der Thonerde zersetzt werden. — Mellithsaures Kupfer. Neutrales, $C_4Cu_2O_4 + 4H_2O$. Der flockige Niederschlag, welchen Mellithsäure in einer heissen Lösung des essigsauren Kupfers hervorbringt, wird beim Auswaschen krystallinisch. Bei trockner Destillation desselben treten Wasser, ein aus gelben, glänzenden Blättchen bestehendes Sublimat, weisse Dämpfe, die sich zu sternförmig gruppirten Nadeln condensiren, und eine ölige Flüssigkeit auf; das Destillat löst sich theilweise in heissem Wasser und beim Erkalten der Lösung schiessen gelbe Nadeln an. — Saures, $C_4Cu_2O_4, C_4HCuO_4 + 8H_2O$. Beim Vermischen kalter Lösungen von Mellithsäure und essigsaurem Kupfer entsteht eine blaue Gallerte, in der sich allmälig Krystalle bilden und die beim Trocknen krystallinisch wird. — Mellithsaures Kupfer-Ammonium, $C_4Cu_2O_8, C_4Cu(NH_4)O_4 + 8H_2O$. Ein aus mikroskopischen Prismen bestehender Niederschlag, den mellithsaures Ammonium in

Kupfervitriol hervorbringt. — Mellithsaures Blei. Neutrales, $Є_4Pb_2Θ_4$. Weisser Niederschlag, beim Fällen der Bleizuckerlösung mit Mellithsäure entstehend. — Mellithsaures Silber. Neutrales, $Є_4Ag_2Θ_4$. Weisser, glänzender Niederschlag, aus mikroskopischen, farblosen Tafeln bestehend. Er schwärzt sich bei 100° im Wasserstoff und liefert Wasser. Mit Jod erhitzt entstehen Jodsilber und ein weisses, saures, in Wasser leicht lösliches, krystallinisches Sublimat. — Mellithsaures Silber-Kalium scheidet sich in kleinen Prismen aus einer Mischung von salpetersaurem Silber, mellithsaurem Kalium und Salpetersäure ab.

Aethylmellithsäure. Nur das Bariumsalz, $Є_4(Є_2H_5)BaΘ_4$, ist bekannt. — Man kocht Mellithsäure mit wenig Schwefelsäure und absolutem Alkohol in einem Apparat, der das Zurückfliessen des Condensirten gestattet, sättigt mit Baryt und verdunstet das Filtrat im Vacuum. — Gummiartige, amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse, die auf Wasser geworfen in rotirende Bewegung geräth, sich bei 100° zum Theil zersetzt und deren Lösung mit Metallsalzen keine Niederschläge giebt.

Wird Mellithsäure längere Zeit mit absolutem Alkohol gekocht und die Flüssigkeit abgedampft, so bleibt eine durchscheinende, amorphe Masse, welche beim Behandeln mit Wasser ein weisses Pulver zurücklässt; dieses ist schmelzbar, löslich in Weingeist und bildet mit Ammoniak eine krystallinische Substanz.

Mellithsäure-Aethyläther, $Є_4(Є_2H_5)_2Θ_4$ (Limpricht und Scheibler). — Auf mellithsaures Silber lässt man Jodäthyl einwirken. — Beim Verdunsten seiner Lösung in absolutem Alkohol über Schwefelsäure bleibt er als farbloses, sehr zähes Liquidum, das sich beim Erhitzen zersetzt. In wässrigem Ammoniak löst er sich sofort unter Abscheidung rhombischer Blättchen von Mellamid; beim Verdunsten der davon abgegossenen Lösung über Schwefelsäure krystallisirt mellaminsaures Ammonium, in büschelförmig vereinigten, leicht löslichen, feinen Nadeln, deren Lösung auf Zusatz von Salzsäure Mellaminsäure in Oeltropfen abscheidet.

Mellimid, Paramid, $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{Є_4Θ_2} \\ H\end{matrix}\right\} N$ (Wöhler, Schwarz). — Gepulvertes mellithsaures Ammonium wird auf einer Porzellanschale unter häufigem Umrühren so lange auf 150° bis 160° erhitzt, als noch Geruch nach Ammoniak wahrnehmbar ist, und der gelbe, pulverige Rückstand mit Wasser behandelt, der Mellimid als weisses Pulver ungelöst lässt und euchronsaures Ammonium auflöst. — Das Mellimid ist eine weisse, geruchlose und geschmacklose Masse, die an der Luft gelb wird, sich nicht in Wasser, Alkohol, Salpetersäure und Königswasser löst, von heisser Schwefelsäure gelöst, von Wasser wieder gefällt wird, bei 200° unverändert bleibt, in höherer Temperatur Cyanammonium, ein gelbes, krystallinisches und bläuliches, halb geschmolzenes Sublimat liefert und Kohle hinterlässt. — Bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 200° entsteht saures, mellithsaures Ammonium. — Alkalien lösen das Mellimid und nach kürzerer Zeit wird es wieder unverändert von Salzsäure aus der Lösung gefällt, aber bei längerem Stehen entwickelt sich Ammoniak und es scheint sich zuerst Euchronsäure, dann Mellithsäure zu bilden. — Die ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen gelatinösen Niederschlag, der bei 150°

gelb wird und dann wahrscheinlich $C_4(NH_3Ag)NO_2$, bei 200° unter Ammoniakentwickelung braun wird und dann wahrscheinlich C_4AgNO_2 zusammengesetzt ist.

Euchronsäure, $C_{12}H_4N_2O_8 \left(\begin{matrix} \left. \begin{matrix} H_2 \\ C_4O_2 \end{matrix} \right\} N_2 \\ \left. \begin{matrix} (C_4O_2)_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2 \end{matrix} ? \right)$ (Wöhler, Schwarz).

— Nach Gerhardt ist die von Wöhler Euchronsäure genannte Verbindung, deren Analyse zu obiger Formel führte, wahrscheinlich mit Mellimid verunreinigte Mellaminsäure, $C_4H_3NO_3$, denn das zur Analyse benutzte Präparat war bei 200° getrocknet, bei welcher Temperatur allerdings eine Umwandlung der Aminsäure in das Imid sehr möglich ist. Aber auch die (bei 150° bis 200° getrockneten) Salze der Euchronsäure stimmen sehr nahe zur Formel $C_{12}H_4N_2O_8$, daher diese noch beibehalten werden muss. — Die Euchronsäure wird beim Erhitzen des mellithsauren Ammoniums erhalten (siehe Mellimid) und kann sich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Saures mellithsaures Ammonium.}}{2\,C_4H(NH_4)O_4,C_4H_2O_4} - 4\,H_2O = \underset{\text{Euchronsäure.}}{C_{12}H_4N_2O_8}$$

bilden. — Die heisse, concentrirte Lösung des Ammoniumsalzes wird mit Salzsäure vermischt und die beim Erkalten sich abscheidende Euchronsäure aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Die Euchronsäure besteht aus kleinen, sehr sauer reagirenden, in kaltem Wasser wenig löslichen Prismen. Beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 200° entsteht saures mellithsaures Ammonium.

Bringt man die Lösung der Euchronsäure auf metallisches Zink, so setzt sich darauf eine Substanz von schön blauer Farbe, Euchron genannt, ab; man kann sie vom Zink durch Eintauchen desselben in verdünnte Salzsäure ablösen und sie bildet dann eine schwarze, zinkfreie Masse, die bei der geringsten Erwärmung wieder weiss und in Euchronsäure verwandelt wird und mit Kali oder Ammoniak purpurfarbene, an der Luft sich entfärbende Lösungen bildet. — Die mit Eisenchlorür vermischte Lösung der Euchronsäure giebt mit Kali einen violetten Niederschlag.

Euchronsaures Ammonium, $C_{12}H_2(NH_4)_2N_2O_8$. Weisse, kaum krystallinische Krusten. — Das Barium-, Blei- und Silbersalz, $C_{12}Ag_4NO_8$, sind gelbe Niederschläge.

Pyromellithsäure, $C_{10}H_6O_8 + 2\,H_2O$ (Erdmann (l. c.) giebt der Pyromellithsäure die Formel $C_5H_2O_4$, Gerhardt stellte die wahrscheinlichere und mit den Analysen sehr gut übereinstimmende Formel $C_{10}H_6O_8$ auf, nach welcher die Bildung nach der Gleichung: $3\,C_4H_2O_4 = 2\,CO_2 + C_{10}H_6O_8$ erfolgt). — Mellithsäure wird bei möglichst niedriger Temperatur in einer Retorte destillirt, wobei sich Kohlensäure, sehr wenig Kohlenoxyd, Wasser und ein krystallinisch erstarrendes Oel — die Pyromellithsäure — entwickeln, während Kohle zurückbleibt. Die unreine Säure wird in das Natriumsalz verwandelt, welches durch Krystallisation gereinigt und mit Salzsäure zersetzt wird. — Oder es wird ein mellithsaures Salz mit concentrirter Schwefelsäure destillirt. — Die Pyromellithsäure krystallisirt in Prismen, ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich, verliert bei 100° das Krystallwasser, schmilzt in höherer Temperatur und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Sie wird von Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Königswasser in der Siedhitze nicht zersetzt.

Die Pyromellithsäure ist einbasisch.

Die pyromellithsauren Alkalimetalle krystallisiren. — Pyromellithsaures Barium und Calcium sind weisse Niederschläge. — Pyromellithsaures Blei, $\text{Є}_{10}H_2Pb_4\Theta_8 + H_2\Theta$, ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag. — Pyromellithsaures Silber, $\text{Є}_{10}H_2Ag_4\Theta_8$, ist ebenfalls ein weisser, krystallinischer Niederschlag.

§. 569. Sorbinsäure und Parasorbinsäure, $\text{Є}_6H_8\Theta_2$ (Hofmann, Ann. 110, 129). — Wie Merck beobachtete, geht bei der Destillation des Saftes unreifer Vogelbeeren, nachdem vorher durch unvollständige Sättigung mit Kalkmilch äpfelsaures Calcium gefällt ist, eine saure Flüssigkeit über, die nach der Sättigung mit Soda und Eindampfen im Wasserbade beim Uebersättigen mit Schwefelsäure ein braunes Oel abscheidet. Bei der Destillation giebt dieses Oel eine eigenthümlich aromatisch, im concentrirten Zustande betäubend riechende Flüssigkeit, die Parasorbinsäure; sie besitzt bei 15° das spec. Gew. 1,068, siedet bei 221° und lässt dabei jedesmal einen durchsichtigen, harzigen Rückstand, löst sich nicht unbeträchtlich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und besitzt den Charakter einer schwachen Säure. Die Lösung in Alkalien, Kalk- und Barytwasser liefert beim Verdunsten harzige Rückstände, die ammoniakalische Lösung giebt mit Silber einen weissen, gallertartigen Niederschlag, $\text{Є}_6H_7Ag\Theta_2$. — Die ölige Parasorbinsäure verwandelt sich bei gelinderem Erwärmen mit Kalihydrat, Kochen mit starker Salzsäure oder gelindem Erwärmen ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure in die isomerische Sorbinsäure. Zolllange, weisse Krystallnadeln, ohne Geruch, kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; die trockne Säure schmilzt bei 134°,5 und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unverändert, mit weniger Wasser, als zur Lösung nothwendig ist, gekocht, tritt ebenfalls Schmelzung ein. — Sorbinsaures Barium, $\text{Є}_6H_7Ba\Theta_2$, bildet silberglänzende Schuppen, die in kaltem Wasser leichter löslich sind als in heissem. — Sorbinsaures Silber, $\text{Є}_6H_7Ag\Theta_2$, ist ein weisser, kaum krystallinischer Niederschlag.

Sorbinsäure-Aethyläther, $\text{Є}_6H_7(\text{Є}_2H_5)\Theta_2$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Sorbinsäure dargestellt, ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist und bei 195°,5 siedet.

Sorbylchlorid, aus der Sorbinsäure mit Phosphorchlorid erhalten, zersetzt sich grösstentheils bei der Destillation, giebt mit Alkohol den Aether, mit Ammoniak das Amid und mit Anilin das Anilid.

Sorbamid, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_6H_7\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, bildet weisse, leicht schmelzbare Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol lösen und aus Sorbylchlorid und kohlensaurem Ammonium oder Sorbinsäureäther und Ammoniak bei 120° erhalten werden.

Beim Erhitzen mit Barythydrat liefert die Sorbinsäure einen Kohlenwasserstoff und hinterlässt kohlensaures Barium.

Die Sorbinsäure scheint ein Mittelglied zwischen den fetten und aromatischen Säuren zu sein:

$C_6H_{12}O_2$,	$C_6H_8O_2$,	$C_6H_4O_2$.
Capronsäure.	Sorbinsäure.	Homologe der Benzoesäure.

§. 570. Euxanthinsäure, $C_{21}H_{18}O_{11}$ (Stenhouse, Ann. 51, 425. Erdmann, Ann. 52, 365; 60, 239. Laurent, Jahresber. 1849, 456. Die Formeln der Verbindungen sind von Laurent aufgestellt). — Aus Indien und China wird ein mit dem Namen Purree bezeichnetes Farbematerial eingeführt, von welchem das „Indische Gelb" stammt; es kommt in 3 bis 4 Unzen schweren Stücken, die äusserlich dunkelbraun, im Innern tief orangegelb sind, vor, besitzt einen eigenthümlichen, an Castoreum erinnernden Geruch und wird deshalb von Einigen für eine Substanz thierischen Ursprungs gehalten, ist aber nach Stenhouse wahrscheinlich der ausgepresste und mit Magnesia zur Trockne gebrachte Saft einer Pflanze. — Das rohe Purree — wesentlich euxanthinsaures Magnesium — wird durch Kochen mit Wasser von fremden Beimengungen befreit, dann in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst, woraus beim Erkalten die Euxanthinsäure krystallisirt. — Die Euxanthinsäure schiesst aus heissem Wasser in langen, schwach gelben, seideglänzenden, aus Aether in sternförmig vereinigten Nadeln an, löst sich leicht in Weingeist, Aether und heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser, schmeckt süsslich, hinterher bitter. Die aus dem Ammoniumsalz mit Salzsäure gefällte Säure enthielt 3 Mol., die aus Alkohol krystallisirte Säure 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 130° vollständig entweicht; bei stärkerem Erhitzen schmilzt die Säure und zerlegt sich in Euxanthon, Kohlensäure und Wasser:

$$C_{21}H_{18}O_{11} = \underset{\text{Euxanthon.}}{C_{20}H_{12}O_6} + CO_2 + 3H_2O;$$

concentrirte Schwefelsäure löst die Euxanthinsäure und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich Euxanthon aus, während eine Sulfosäure — Hamathionsäure — in Lösung bleibt. — Das Bariumsalz, durch Neutralisiren der vom Euxanthon filtrirten Flüssigkeit mit kohlensaurem Barium und Eindampfen gewonnen, ist gummiartig und seine Lösung giebt mit basisch essigsaurem Blei einen gelben Niederschlag, aus dem mit Schwefelwasserstoff die Hamathionsäure abgeschieden wird. Sie trocknet zum Syrup ein und zersetzt sich beim Kochen ihrer Lösung. — Nach Schmid (Jahresber. 1855, 726) ist die Euxanthinsäure ein Glucosid und zerlegt sich mit Schwefelsäure in Euxanthon und eine kalische Kupferlösung reducirende Substanz.

Salzsäure durch die heisse weingeistige Lösung der Euxanthinsäure geleitet, scheidet ebenfalls Euxanthon ab.

Chlor und Brom verwandeln sie in Bichlor- und Bibromeuxanthinsäure.

Mit kalter Salpetersäure bildet sie Nitroeuxanthinsäure; beim Kochen mit Salpetersäure entstehen zuerst Oxalsäure und eine Nitrosäure (Kokkinonsäure, gelbe, krystallinische Körner, die mit den Alkalien scharlachrothe Salze bilden), zuletzt Styphninsäure (§. 354).

Die Auflösung der Euxanthinsäure wird von Alkalien tief gelb gefärbt.

Sie ist eine einbasische Säure.

Euxanthinsaures Ammonium, $Є_{21}H_{17}(NH_4)Θ_{11}$. Kleine, glänzende, gelbe Blättchen, deren Lösung mit den meisten Metallsalzen Niederschläge giebt. — Euxanthinsaures Kalium. Gelbe Blättchen. — Euxanthinsaures Barium und Calcium sind gelbe, gelatinöse Niederschläge. — Euxanthinsaures Magnesium wird nicht von Magnesiumsalzen aus euxanthinsaurem Ammonium gefällt; wird eine Lösung der Euxanthinsäure in Ammoniak mit schwefelsaurem Magnesium und Salmiak vermischt und verdunstet, so bildet sich eine gelbe Gallerte, welche sich bald in kleine, glänzende Nadeln einer basischen Verbindung umsetzt. — Euxanthinsaures Blei ist ein orangegelber Niederschlag.

Bichloreuxanthinsäure, $Є_{21}H_{16}Cl_2Θ_{11}$. — Chlor wird in Wasser geleitet, in welchem Euxanthinsäure vertheilt ist, bis sich diese in eine flockige Substanz verwandelt hat. — Sie krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Krystallschuppen, löst sich nicht in Wasser, schwierig in Alkohol, bildet mit Ammoniak eine gelbe Lösung, in der Metallsalze gelatinöse Niederschläge hervorbringen. — Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure fällt Wasser Trichloreuxanthon.

Bibromeuxanthinsäure, $Є_{21}H_{16}Br_2Θ_{11}$. Darstellung wie die des Chlorsubstituts. — Goldgelbe, mikroskopische Nadeln, kaum in kaltem Wasser und Alkohol, wenig in kochendem Alkohol löslich, aus welcher Lösung beim Erkalten sich nur ein Theil der Säure krystallinisch abscheidet, der Rest beim Verdunsten der Mutterlauge amorph gewonnen wird. Die Salze sind wie bei der Bichloreuxanthinsäure.

Nitroeuxanthinsäure, $Є_{21}H_{17}(NΘ_2)Θ_{11}$. — Euxanthinsäure lässt man in der Kälte mit Salpetersäure von 1,31 spec. Gew. übergossen 24 Stunden stehen und reinigt das gelbe Pulver durch Umkrystallisiren aus Weingeist. — Gelbes, krystallinisches Pulver, in Wasser und Weingeist wenig, in Alkalien mit gelber Farbe löslich. — Die Salze verpuffen beim Erhitzen. — Das Ammoniumsalz und Kaliumsalz sind allmälig krystallinisch werdende Gallerten. — Das Bleisalz, $Є_{21}H_{16}Pb(NΘ_2)Θ_{11}, PbHΘ$, ist nach dem Trocknen ein röthliches Pulver.

Euxanthon, $Є_{20}H_{12}Θ_6$. — Euxanthinsäure verwandelt sich beim Erhitzen auf 160° bis 180° in einigen Minuten fast vollständig in Euxanthon; die noch unzersetzte Euxanthinsäure wird mit verdünntem Ammoniak ausgezogen und der Rückstand aus Weingeist umkrystallisirt. — Gelbe Nadeln oder Blättchen, wenig in kaltem Wasser, Weingeist und Aether, leicht in kochendem Weingeist löslich; von Kalilauge und concentrirtem Ammoniak werden sie mit gelber Farbe gelöst und die ammoniakalische Lösung setzt beim Verdunsten unverbundenes Euxanthon ab. Die alkoholische Lösung giebt mit basisch essigsaurem Blei einen gelben Niederschlag. — Salpetersäure wirkt in der Kälte erst nach einiger Zeit auf Euxanthon ein, entwickelt rothe Dämpfe und scheidet Porphyrsäure ab; beim Erhitzen mit Salpetersäure soll eine andere Säure, die Oxyporphyrsäure, entstehen, welche aber mit der vorhergehenden Zusammensetzung und fast alle Eigenschaften gemein hat, nur soll das Ammoniumsalz der Oxyporphyrsäure löslich in kohlensaurem Ammonium sein, während

das der Porphyrsäure unlöslich darin ist. Das Euxanthon liefert bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure Oxalsäure und Styphninsäure.

Trichloreuxanthon, $C_{20}H_9Cl_3O_6$. — Entsteht bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Bichloreuxanthinsäure. — Auf welche Weise? — Kleine, gelbe, federförmige Nadeln.

Tribromeuxanthon, $C_{20}H_9Br_3O_6$. — Gelbes Pulver.

Porphyrsäure. — Die Analysen Erdmann's führen zur Formel $C_{13}H_5(NO_2)_3O_4$; nach der Formel $C_{20}H_8(NO_2)_4O_6$ werden sie vierfach nitrirtes Euxanthon sein, welche Formel Gerhardt in $C_{10}H_4(NO_2)_2O_3$ = zweifach nitrirte Oxynaphtalinsäure (§. 554) umgewandelt hat.

Die Porphyrsäure schiesst aus kochendem Alkohol in kleinen gelbrothen Krystallen an, löst sich nicht in Alkohol und angesäuertem Wasser, wenig in reinem Wasser. Die Salze explodiren beim Erhitzen.

Das Ammoniumsalz, $C_{13}H_4(NH_4)(NO_2)_2O_4$ (?), ist blutroth, wenig in Wasser, nicht in wässrigem, kohlensaurem Ammonium löslich, verliert bei 130° Ammoniak und setzt sich dann aus heisser, wässriger Lösung in anderen hellrothen Krystallen ab. Das Ammoniumsalz giebt mit vielen Metallsalzen blutrothe, theilweise krystallinische Niederschläge.

§. 571. Santalsäure, $C_{15}H_{14}O_5$. — Der rothe Farbstoff des Sandelholzes besteht im Wesentlichen aus dieser Verbindung (Meier, Jahresber. 1847 und 1848, 784. Weyermann und Häffely, Ann. 74, 226). — Der mit Aether oder Weingeist bereitete Auszug des Holzes wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser ausgekocht, dann in Weingeist gelöst, mit weingeistigem Bleizucker gefällt und der Niederschlag nach dem Auskochen mit Weingeist mit etwas Weingeist übergossen und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt; beim Verdunsten der abfiltrirten weingeistigen Lösung bleibt die Santalsäure als schön rothes, krystallinisches Pulver. — Die Santalsäure ist unlöslich in Wasser, mit blutrother Farbe löslich in Weingeist und wird daraus von Wasser gefällt, mit gelber Farbe in Aether und auch in warmer Essigsäure und concentrirter Schwefelsäure. Sie schmilzt bei 104° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Die weingeistige Lösung reagirt sauer, giebt mit den Alkalien amorphe, violette Salze und mit den meisten Metallsalzen violette Niederschläge. — Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Chlorbarium ein dunkelviolettes Salz, $C_{15}H_{13}BaO_5$, aus der weingeistigen Lösung eine weingeistige Bleizuckerlösung, ein Salz von der Zusammensetzung $C_{15}H_{13}PbO_5, PbHO$.

§. 572. Gentianin (Gentianasäure), $C_{14}H_{10}O_5$. — Es findet sich in der Enzianwurzel (Gentiana lutea) und wurde von Trommsdorff (Ann. 21, 134) und Leconte (Ann. 25, 200) rein dargestellt, von Laurent (Ann. 62, 106) näher untersucht. — Die gepulverte Wurzel wird mit kaltem Wasser behandelt, wieder getrocknet und mit starkem Alkohol ausgezogen; vom Auszug wird der Weingeist abdestillirt, der harzige Rückstand mit Wasser, dann mit Aether behandelt und zuletzt mehreremal aus Weingeist umkrystallisirt (10 Kilogr. der Wurzel geben etwa 4 Gr. Gentianin).

Das Gentianin krystallisirt in hellgelben, geschmacklosen, feinen Nadeln, die wenig in Wasser (in 3630 Th.), mehr in Aether, am leichtesten in kochendem Alkohol löslich sind, bei 200° sich ohne Gewichtsverlust bräunen, bei 300° bis 340° sublimiren, wobei aber

der grösste Theil verkohlt wird. — Concentrirte Schwefelsäure löst das Gentianin mit gelber Farbe, von Wasser wird es wieder gefällt; verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure sind beim Kochen ohne Einwirkung. Reine, concentrirte Salpetersäure (1,43 spec. Gew.) löst es mit dunkelgrüner Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein grünes Pulver (Nitrogentianin) ab, das von Alkalien mit kirschrother Farbe gelöst wird; rauchende Salpetersäure löst es mit rother Farbe und Wasser fällt einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag; Oxalsäure scheint sich bei fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure nicht zu bilden. — Chlor fällt aus der alkoholischen Gentianinlösung hellgelbe, chlorhaltige Flocken. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht ein in Alkohol lösliches, in durchsichtigen Nadeln krystallisirendes Kaliumsalz.

Das Gentianin reagirt nicht auf Lackmus; es löst sich in Alkalien mit goldgelber Farbe, treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen und bildet mit den Metallen Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung.

Die Kaliumverbindungen, welche aus einer weingeistigen Lösung des Gentianins und Aetzkalis sich abscheiden, krystallisiren in gelben Nadeln. — Barytwasser fällt die alkoholische Gentianinlösung in orangefarbenen Flocken, die so lange sie feucht sind Kohlensäure aus der Luft anziehen. — Die Bleiverbindung, $C_{14}H_8Pb_2O_5 + PbHO$, fällt als orangefarbener Niederschlag auf Zusatz von Bleizucker zur alkoholischen Lösung.

§. 573. Santonin (Santonsäure), $C_{15}H_{18}O_3$. — Es findet sich im Wurmsamen, den Blüthenspitzen und Samen von Artemisia Santonica und wurde zuerst von Kähler und Alms, dann ausführlicher von Trommsdorff (Ann. 11, 190), Held (Ann. 63, 10) u. A. untersucht. — Eine Mischung von 4 Th. Wurmsamen und $1\frac{1}{2}$ Th. trocknem Aetzkalk wird dreimal in der Wärme mit 16 bis 20 Th. verdünntem Weingeist ausgezogen, der Auszug nach dem Abdestilliren des Weingeistes und Filtriren vom Bodensatz mit Essigsäure vermischt einige Minuten damit gekocht und dann erkalten gelassen; das herauskrystallisirte Santonin wird mit wenig kaltem Weingeist gewaschen, bis derselbe farblos abfliesst, und dann aus heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt (Trommsdorff). 10 Kilogr. Wurmsamen, 600 Gr. Aetzkalk und 80 Liter Wasser werden gekocht, die Flüssigkeit nach einiger Zeit abcolirt und der Rückstand nach dem Auspressen noch einmal ausgekocht; die Auszüge dampft man auf 10 bis 12 Liter ein, setzt überschüssige Salzsäure hinzu, wäscht nach 5 Tagen den Niederschlag mit 1 Liter heissem Wasser, vertheilt ihn darauf in 50 Gr. wässrigem Ammoniak zur Entfernung des Harzes, wäscht mit kaltem Wasser und reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle (Calloud, Ann. 72, 316). — Das Santonin krystallisirt aus Alkohol in grossen, farblosen Prismen, aus heissem Wasser in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen, schmeckt bitter, löst sich in 22 Th. Weingeist von 22⁰, in 2,7 Th. Weingeist von 88⁰, in 75 Th. Aether von 17⁰, in 42 Th. Aether von 40⁰, in 5000 Th. Wasser von 17⁰ und in 250 Th. siedendem Wasser. Das spec. Gew. des Santonins ist 1,217. Es schmilzt bei 170⁰ zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt wieder krystallinisch; längere Zeit auf dieser Temperatur erhalten sublimirt ein Theil in kleinen Krystallen, in wenig höherer Temperatur tritt Zersetzung in eine gelbe, ölige, beim Erkalten harzige, in Kali und Weingeist mit rother Farbe lösliche Substanz ein; das Santonin verbreitet schon unter seinem

Schmelzpunkt einen aromatischen Geruch. Beim Uebergiessen mit Kali und wenig Weingeist färbt sich das Santonin vorübergehend roth. — Die Santoninkrystalle färben sich in kurzer Zeit im Sonnenlichte gelb und zerspringen dabei in kleine unregelmässige Stücke; mit Weingeist geben sie eine gelbe Lösung, die beim Verdunsten weisse, aber wieder mit gelber Farbe in Weingeist lösliche Krystalle liefert; durch Lösen in Kali und Fällen mit Salzsäure wird die gelbe Modification in die weisse verwandelt. 100 Th. Chloroform lösen 23 Th. farbloses und 33,3 Th. gelb gewordenes Santonin; die gelbe Lösung wird mit der Zeit farblos und liefert beim Verdunsten in niederer Temperatur farblose, in der Wärme gelbe Krystalle (Schlimpert, Jahresber. 1859, 405). Mit weingeistigem Kali wird das gelbe Santonin nicht roth, sondern löst sich mit gelber Farbe. — Concentrirte Schwefelsäure färbt das Santonin gelb und bildet damit eine rothe Lösung, aus der Wasser braune harzige Flocken und unverändertes Santonin fällt. Bei Digestion des Santonins mit concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure scheiden sich gelbe Oeltropfen ab, die harzig erstarren. Salpetersäure löst das Santonin in der Wärme und verwandelt es bei längerer Einwirkung in eine klebrige, nicht krystallisirbare Masse, zuletzt in Bernsteinsäure. — Das in Salzsäure und wenig Weingeist gelöste Santonin wird durch chlorsaures Kalium in Bichlorsantonin, $C_{15}H_{16}Cl_2O_3$, verwandelt, das aus absolutem Alkohol in weissen, glänzenden Prismen krystallisirt. — Bei vorsichtigem Zusatz von Brom zu einer sehr verdünnten alkoholischen Santoninlösung wird ein krystallisirtes Bromsubstitutionsproduct erhalten. — Das Santonin liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Gasentwickelung Ameisensäure, Propionsäure und wahrscheinlich Essigsäure (Banfi, Ann. 91, 112).

Das Santonin vereinigt sich mit Metalloxyden, die Verbindungen werden aber schon durch Kochen mit Wasser zersetzt. Man erhält sie durch Digestion einer weingeistigen Santoninlösung mit dem Metalloxyd, wobei die Flüssigkeit eine bald wieder verschwindende carminrothe Färbung annimmt, oder durch Fällen der Kali- oder Natronverbindung mit einem Metallsalze.

Santoninnatron, $C_{15}H_{18}O_3, NaHO$ (bei 100°). Weingeistige Santoninlösung wird mit trockner Soda digerirt, bis die rothe Färbung verschwunden ist, unter 30° zur Trockne gebracht, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und diese Lösung verdampft. Es scheidet sich die Verbindung in feinen, verfilzten Nadeln ab, die sich an der Luft und am Sonnenlichte nicht ändern und bei freiwilliger Verdunstung einer concentrirten, wässrigen Lösung grosse, wasserhelle Krystalle bilden; sie enthalten Krystallwasser (7 Aeq.). — Santoninbaryt, $C_{15}H_{18}O_3, BaHO + H_2O$, bildet weisse Krusten. — Santoninkalk, $C_{15}H_{18}O_3, CaHO$, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. — Santoninbleioxyd, $C_{15}H_{18}O_3, PbHO$ (?), krystallisirt in Warzen, wenn die mit Bleizucker vermischte weingeistige Santoninlösung bei 30° bis 40° verdunstet wird.

§. 574. Graphitsäure, $C_{22}H_8O_{10}$ oder $C_{11}H_4O_5$ (Brodie, Ann. 114, 6). — Graphit — durch Kochen mit Säuren und Schmelzen mit Kalihydrat gereinigt — wird mit chlorsaurem Kalium (3 Th.) gemengt, mit concentrirtester Salpetersäure bis zum Flüssigwerden vermischt und ins Sonnenlicht gestellt, oder drei bis vier Tage im Wasserbade auf 60° erwärmt. Wenn sich keine gelben Dämpfe mehr entwickeln, wird die Masse in viel Wasser geschüt-

tet, das Ungelöste durch Decantiren ausgewaschen, im Wasserbade getrocknet und wieder wie zu Anfang mit Salpetersäure und chlorsaurem Kalium behandelt, was man so oft wiederholt, als noch Veränderung zu bemerken ist. — Die Graphitsäure bleibt in durchsichtigen, dünnen, schwach sauer reagirenden Krystallen, die sich etwas in reinem Wasser, nicht in Wasser, welches Säuren oder Salze enthält, lösen, beim Erhitzen sich unter Explosion und Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes zersetzen und beim Erhitzen mit Naphta, die bei 270° siedet, auf 260° Wasser und Kohlensäure entwickeln, während ein schwarzer Rückstand ($C_{22}H_2O_4$) bleibt. — Die Graphitsäure zerlegt sich beim Uebergiessen mit Schwefelalkalien unter Knistern und bildet eine graphitartige Substanz; ähnlich verhält sie sich beim Kochen mit Kupferchlorür oder Zinnchlorür. — Mit wässrigem Ammoniak bildet sie eine durchsichtige Gallerte, aus der Säuren die Graphitsäure, der Kieselsäure ähnlich, gallertartig abscheiden. — Beim Schütteln der feuchten Graphitsäure mit Barytwasser entsteht ein hygroskopisches, aber in Wasser unlösliches Bariumsalz, annähernd $C_{22}H_6Ba_2O_{10}$ zusammengesetzt, das in Wasser vertheilt und mit Kohlensäure zersetzt ein Salz $C_{22}H_7BaO_{10}$ liefert; beide Bariumsalze verpuffen beim Erhitzen.

§. 575. **Anacardsäure**, $C_{44}H_{64}O_7$? (Städeler, Ann. 63, 137). — In den Anacardiumfrüchten (von dem in Südamerika und Westindien einheimischen Baume Anacardium occidentale), die unter dem Namen westindische Elephantenlaus, Mahagonynuss, Noix d'acajou bekannt sind und welche eine nierenförmige Gestalt und bräunlichgelbe Farbe besitzen, findet sich im Pericardium eine ölig flüssige, brennend scharf schmeckende und auf der Haut Entzündung hervorbringende Substanz, welche im Wesentlichen aus der Anacardsäure und einem scharfen Oel, dem Cardol, besteht. — Die von den Kernen befreiten, zerquetschten Nüsse werden mit Aether ausgezogen, von dem geklärten ätherischen Auszug der Aether abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit Wasser gewaschen. Die Lösung des Rückstandes in dem funfzehn- bis zwanzigfachen Alkohol wird mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat digerirt, welches die Anacardsäure zugleich mit einem Zersetzungsproduct des Cardols fällt, der Niederschlag gesammelt und mit Weingeist gewaschen und die abgelaufene Flüssigkeit auf Cardol verarbeitet. Der Bleiniederschlag wird mit verdünntem Schwefelammonium zerlegt, die vom Schwefelblei abgegossene Flüssigkeit mit Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedene Anacardsäure nach dem Waschen mit Wasser in Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser bis zur Trübung vermischt, zum Kochen erhitzt und tropfenweise mit Bleiessig vermischt, so lange sich noch dunkle ölige Tropfen absetzen. Die geklärte Flüssigkeit kocht man kurze Zeit mit frisch gefälltem kohlensaurem Barium und lässt zwölf Stunden stehen, worauf sich der Rest des Farbstoffs als braune Decke abgelagert hat, versetzt dann die Lösung mit starkem Alkohol und fällt mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung, suspendirt den Niederschlag in Weingeist, zersetzt mit Schwefelsäure und destillirt von der klaren Flüssigkeit nach dem Vermischen mit Wasser den Weingeist ab, worauf sich die Anacardsäure erst ölförmig abscheidet, darauf krystallinisch erstarrt. — Die Anacardsäure ist weiss und krystallinisch, besitzt keinen Geruch, einen schwach aromatischen, später brennenden Geschmack und bringt auf der Haut keine Blasen hervor; sie schmilzt bei 26°, riecht bei 100° eigenthümlich, zersetzt sich über 200° unter Bildung eines leichtflüssigen, öligen, farblosen Productes, löst sich leicht in Weingeist und Aether und röthet stark Lackmus. Bei längerer Berührung mit der

Luft entwickelt sie einen dem ranzigen Fett ähnlichen Geruch, von concentrirter Schwefelsäure wird sie in Menge gelöst und von Wasser im veränderten Zustande wieder abgeschieden, von Salpetersäure wird sie ähnlich wie die übrigen Fettsäuren zersetzt. Die Anacardsäure ist vierbasisch und bildet theils krystallinische, theils amorphe Salze. — Anacardsaures Kalium. Die Säure löst sich in Kalilauge und Wasser scheidet kein saures Salz ab; wird durch die Lösung Kohlensäure geleitet, die Flüssigkeit sammt dem entstandenen Niederschlage über Schwefelsäure getrocknet und der Rückstand mit Aether ausgezogen, so hinterlässt die ätherische Lösung beim Verdunsten eine weisse, amorphe Masse, annähernd $C_{44}H_{62}K_2O_7$ zusammengesetzt. — Anacardsaures Calcium, $C_{44}H_{60}Ca_4O_7 + 2H_2O$ (bei 60°), ist ein gelatinöser oder körniger Niederschlag, der durch Ammoniak in der mit Chlorcalcium vermischten weingeistigen Lösung der Säure hervorgebracht wird und nach dem Trocknen bräunlich ist. — Anacardsaures Blei, $C_{44}H_{60}Pb_4O_7$. Weisser, körniger, unter dem Mikroskop concentrisch strahlige Kügelchen zeigender Niederschlag, der beim Vermischen weingeistiger Lösungen von Anacardsäure und Bleizucker entsteht. Eine Verbindung mit essigsaurem Blei, $C_{44}H_{62}Pb_2O_7 + 2C_2H_3PbO_2$, setzt sich in kugelförmig vereinigten Blättchen ab, wenn der mit alkoholischer Bleizuckerlösung in einer kalten alkoholischen Anacardsäurelösung hervorgebrachte Niederschlag in mit wenig Essigsäure vermischtem Alkohol gelöst und die Lösung an einen kalten Ort gestellt wird. — Anacardsaures Silber, $C_{44}H_{62}Ag_2O_7$, wird von salpetersaurem Silber aus einer concentrirten (weingeistigen) Anacardsäurelösung als schwerer pulveriger Niederschlag gefällt. — Anacardsäure-Aether konnte nicht durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Säurelösung gewonnen werden. — Städeler nimmt die Anacardsäure zweibasisch und giebt die Formel $C_{44}H_{32}O_7$, welche so ausgezeichnet mit den Analysen der Säuren und Salze stimmt, dass zur Fortschaffung der ungeraden Sauerstoffatome ($O = 8$) Nichts übrig bleibt, als die Formel zu verdoppeln, obgleich die Eigenschaften der Anacardsäure ein so hohes Moleculargewicht unwahrscheinlich machen.

Cardol, $C_{42}H_{60}O_4$? (Städeler l. c.). — Die von der Bleiverbindung der Anacardsäure (siehe diese) abgegossene alkoholische Lösung wird mit kleinen Mengen Bleioxydhydrat gekocht, von einem violetten Niederschlage abfiltrirt, der Weingeist zum Theil abdestillirt, Wasser bis zur Trübung und dann wässrige Bleizuckerlösung hinzugefügt, zum Kochen erhitzt und mit Bleiessig gefällt, bis die Flüssigkeit fast farblos geworden ist; das Blei wird aus derselben mit Schwefelsäure entfernt, der Alkohol theilweise abdestillirt und das Cardol mit Wasser gefällt. — Das Cardol ist ein gelbes bis röthliches, öliges Liquidum von 0,978 spec. Gew. bei 23°, leicht löslich in Weingeist und Aether, bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, bei gelindem Erwärmen schwach und angenehm riechend und auf der Haut ähnlich dem Cantharidin Blasen ziehend. An der Luft verändert es sich allmälig; beim Erhitzen zersetzt es sich unter Bildung eines leichtflüssigen Liquidums; concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe und Wasser fällt eine in reinem Wasser lösliche, gummiartige Masse; Salpetersäure verwandelt es in der Kälte in ein zinnoberrothes Pulver, in der Wärme in ein orangerothes Harz; beim Uebergiessen mit Kalilauge verwandelt es sich in eine gelbe zähe Masse, die sich nach einiger Zeit löst und durch Sauerstoffaufnahme blutroth wird. Das Cardol reagirt nicht auf Lackmus; basisch essigsaures Blei bringt in der alkoholischen Lösung einen weissen Niederschlag hervor, der eine Bleiverbindung des Cardols mit essigsaurem Blei ist und der sich an der Luft rasch roth färbt; salpetersaures Silber bringt erst nach Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag hervor, der sich sogleich unter Bildung eines Silberspiegels zersetzt.

Achilleasäure (Zanon, Ann. 58, 31) findet sich in der Schafgarbe (Achillea millefolium), ist aber nach Hlasiwetz (Jahresber. 1857, 331) identisch mit Aconitsäure.

Bebeerinsäure (Maclagan, Ann. 48, 113). — Sie findet sich in der Rinde von Nectandra Rodiei, eines im britischen Guyana wachsenden Baumes. — Die Rinde wird mit verdünnter Essigsäure ausgezogen, der Auszug zur Fällung der Alkaloide mit Ammoniak versetzt und aus dem Filtrat mit Bleizucker die Bebeerinsäure gefällt; der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat über Schwefelsäure verdunstet, der Rückstand mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung wieder verdunstet. — Die Bebeerinsäure ist eine weisse, krystallinische, zerfliessliche Masse, die bei 150° schmilzt und etwas über 200° in nadelförmigen Büscheln sublimirt. — Das Kalium- und Natriumsalz sind zerfliesslich, das Barium-, Calcium- und Magnesiumsalz wenig, das Bleisalz sehr schwer löslich.

Columbosäure, $Ꞓ_{21}H_{22}Ꝋ_6$ (Boedeker, Ann. 69, 37). — Die wässrige Lösung des weingeistigen Columboextracts wird mit Säuren digerirt, der amorphe Niederschlag in kochender Essigsäure gelöst und die Lösung langsam verdunstet; es scheidet sich zuerst etwas Columbin, dann eine harzige gelbe Masse ab, die mit Aether ausgewaschen und in verdünnter Kalilauge gelöst wird. Die Lösung lässt beim Einleiten von Kohlensäure braune Flocken und das Filtrat auf Zusatz von Salzsäure Flocken von Columbosäure fallen. — Blass strohgelbes, Lackmus röthendes Pulver, das kaum in Wasser, wenig in kaltem Aether, leichter in Essigsäure, am leichtesten in Weingeist löslich ist; es enthält Wasser, das bei 115° entweicht. Von kalter Salpetersäure wird die Columbosäure nicht verändert, von concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung gelöst und ihre alkoholische Lösung giebt mit Bleizucker einen gelben Niederschlag:

$$2(Ꞓ_{21}H_{21}PbꝊ_6);PbHꝊ(?).$$

Digitalinsäure (Morin, Journ. de Pharm. [3.] 7, 294). — Sie findet sich in der Digitalis purpurea. — Der eingedickte wässrige Auszug der Blätter wird mit starkem Weingeist vermischt, die weingeistige Lösung verdunstet und dem Rückstande durch Schütteln mit Aether Digitalin und Digitalinsäure entzogen; durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Baryt wird digitalinsaures Barium gefällt, das man mit nur so viel verdünnter Schwefelsäure behandelt, dass noch Bariumsalz unzersetzt bleibt, worauf man das Filtrat bei Luftabschluss verdampft, mit Alkohol noch unzersetztes Bariumsalz fällt und die wieder filtrirte Flüssigkeit im Vacuum verdunstet. — Die Digitalinsäure krystallisirt in eigenthümlich riechenden, sauer reagirenden Nadeln, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt und zersetzt sich beim Erwärmen. Die Lösung der Säure und ihre Salze bräunen sich leicht an der Luft. Die Salze der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle sind löslich und krystallisirbar, die der übrigen Metalle meistens unlösliche Niederschläge.

Digitaleinsäure (Kosmann, Journ. de Chim. méd. [3.] 2, 377). — Die Bleiverbindung wird von Bleizucker aus dem wässrigen Auszug der Blätter von Digitalis purpurea gefällt; der Niederschlag wird mit Sodalösung zersetzt, das Filtrat mit Salzsäure vermischt und der Niederschlag aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. — Feine, grün gefärbte (?) Nadeln, scharf schmeckend und aromatisch riechend, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; sie zersetzen die kohlensauren Salze. Die Salze der Digitaleinsäure sind gelb, die der Alkalimetalle löslich, die der übrigen Metalle unlöslich in Wasser.

Filixsäure. — Aus dem zur Oeldicke eingedampften ätherischen Extract der Farrnkrautwurzel (Aspidium filix mas) setzt sich ein grüngelbes Pulver ab, das nach dem Umkrystallisiren aus Aether die reine Filixsäure darstellt (Luck, Ann. 54, 119; Jahresber. 1851, 558). Sie ist ein weissgelbes, krystallinisches Pulver, nicht in Wasser, schwachem Weingeist und Essigsäure, wenig in starkem Weingeist, mehr in Aether, den fetten Oelen und Terpentinöl, am leichtesten in Schwefelkohlenstoff löslich; sie schmilzt bei 161°, erstarrt wieder amorph und zersetzt sich in höherer Temperatur. Ihre Zusammensetzung

soll im freien Zustande $C_{13}H_{15}O_9$ (?), in den Salzen $C_{13}H_{16}O_5$ (?) sein. Chlor soll zwei nicht krystallisirbare Substitutionsproducte, $C_{13}H_{15}ClO_5$ und $C_{13}H_{13}Cl_3O_5$, hervorbringen. Beim Erwärmen der Filixsäure bei Luftabschluss mit verdünntem Ammoniak oder Kali soll braungelbe Färbung und Bildung von Buttersäure und Filimelisinsäure ($C_{12}H_{12}O_4$?) eintreten, beim Luftzutritt soll Kalilauge Filipelosinsäure ($C_{12}H_{13}O_9$?) bilden. Es sind noch Chlorsubstitute dieser Säuren und andere Producte beschrieben, ausserdem noch mehrere aus dem ätherischen und weingeistigen Auszug der Farrnkrautwurzel gewonnene Säuren: Filixolinsäure, Filosmylsäure, Tannaspidsäure, Pteritannsäure, die aber wie die Filixsäure selbst einer neuen Untersuchung sehr bedürfen.

Hederinsäure. — Sie findet sich nach Posselt (Ann. 69, 62) im Samen des Epheus (Hedera helix), den man erst mit Aether, dann mit kochendem Weingeist auszieht; die nach dem Verdunsten des Auszugs beim Erkalten sich abscheidende gelbliche, undeutlich krystallinische Hederinsäure wurde einmal aus einer alkoholischen mit Aether vermischten Lösung in weissen Nadeln und Blättchen erhalten. Sie löst sich nicht in Wasser und Aether, reagirt sauer, treibt die Kohlensäure aus und bildet mit Basen unkrystallisirbare, in Wasser meist unlösliche, in Alkohol lösliche Salze. Bei 100° verliert sie 5,4 Proc. Krystallwasser und besteht dann aus 66,5 Proc. C, 9,4 Proc. H und 24,1 Proc. O.

Helianthsäure (Ludwig und Kromayer, Jahresber. 1859, 590). — Findet sich im entschälten Sonnenblumensamen, soll $C_{14}H_{18}O_8$ zusammengesetzt sein und sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure im Wasserstoffstrome in Zucker und einen violetten, sauren Farbstoff spalten. — Die Helianthsäure gehört wahrscheinlich zu den Gerbsäuren.

Igasursäure (Pelletier und Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. 10, 142). — Sie soll in den Ignatiusbohnen und Brechnüssen, aber nur in geringer Menge vorkommen. — Der mit schwachem Weingeist bereitete Auszug wird nach Entfernung des Weingeistes mit Magnesia versetzt, der Niederschlag mit kochendem Weingeist von Alkaloiden befreit und dann mit einer grossen Menge Wasser ausgekocht; die eingedampfte Lösung (von igasursaurem Magnesium) wird mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelblei zur Syrupsconsistenz verdunstet. Die Igasursäure setzt sich daraus in kleinen, körnigen Krystallen ab. — Nach Carriol und Berzelius ist die Igasursäure identisch mit der Milchsäure, nach Masson (Ann. 72, 296) ist sie aber eine eigenthümliche Säure, die durch essigsaures Blei gefällt wird und mit Calcium, Barium und Zink unkrystallisirbare Salze bildet.

Kramersäure (?) (Peschier, Journ. de Pharm. 6, 34; 10, 548). — Die Ratanhiawurzel (Krameria triandra) wird mit heissem Wasser ausgezogen, der Auszug mit Leim und dann mit Eisenvitriol gefällt, das zum Kochen erhitzte Filtrat mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, eingedampft, mit kohlensaurem Kalium zerlegt, das Filtrat mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. — Die Kramersäure krystallisirt schwierig aus der zum Syrup verdunsteten Lösung, schmeckt sauer und ist nicht flüchtig. — Das Ammoniumsalz, Kaliumsalz und Natriumsalz krystallisiren leicht. — Das Bariumsalz bildet biegsame sechsseitige Nadeln, die sich in 600 Th. Wasser lösen und deren Lösung durch Schwefelsäure nicht zersetzt wird; vielmehr soll die Kramersäure das schwefelsaure Barium zersetzen, was von Berzelius (dessen Jahresber. 5, 232) bestätigt wird. — Die Kramersäure soll sich nicht immer im Extractum ratanhiae finden, auch Wittstein (Jahresber. 1854, 656) vermochte nicht sie darin nachzuweisen; er entdeckte darin einen dem Tyrosin ähnlichen Körper und glaubte die Kramersäure sei Tyrosin mit anhängender Schwefelsäure gewesen.

Nartheciumsäure. — Soll nach Walz (Centralbl. 1861, 106) in Narthecium ossifragum vorkommen. — Das zerkleinerte Gras wird mit Wasser, dem etwas Natron zugesetzt ist, ausgezogen, der Auszug nach Zusatz von Essigsäure mit Bleizucker und das Filtrat mit basisch essigsaurem Blei ausgefällt; dieser Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Flüssigkeit zum Syrup

verdunstet und mit Aether ausgezogen, welcher beim Verdampfen weisse Krystalle von Nartheciumsäure hinterlässt; das Schwefelblei tritt an heisses Wasser ebenfalls noch Krystalle dieser Säure ab. — Sie bildet weisse, stark sauer schmeckende Nadeln, löst sich in Wasser, Weingeist und Aether und zersetzt sich beim Erhitzen.

Narthecin (Walz l. c.). — Der bei Zersetzung des Bleiessigniederschlags gewonnene und mit Aether extrahirte Syrup wird mit Wasser behandelt und das darin Unlösliche mit Alkohol ausgezogen; der alkoholische Auszug wird mit Bleizucker und Thierkohle entfärbt, aus der Flüssigkeit das Blei mit Schwefelwasserstoff wieder entfernt und sie dann verdunstet; es bilden sich warzige Krystalle von Narthecin, die aus Aether umkrystallisirt werden. — Weisse, zerreibliche Masse, die bei 35° zu einem gelben Oele zerfliesst, sich in höherer Temperatur zersetzt, sauer reagirt und in Alkalien leicht löslich ist.

Phycinsäure. — Von Lamy (Ann. 84, 369) in einer Alge, Protococcus vulgaris, entdeckt. — Die Alge wird mit Alkohol bei 50° bis 100° ausgezogen, der Auszug im Wasserbade verdunstet und die in körnigen Krystallen ausgeschiedene Säure durch Waschen mit kaltem Aether und wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt (aus 1 Kilogr. der Pflanze erhält man etwa 10 Gr. Säure). — Die Phycinsäure ist blendend weiss, krystallisirt aus heissem Weingeist in sternförmig gruppirten Nadeln, ist etwas fettig anzufühlen, unlöslich in Wasser, löslich in 15 Th. siedendem, absolutem Alkohol, auch löslich in Aether, den flüchtigen und fetten Oelen, ohne Geruch und Geschmack, besitzt nach dem Schmelzen das spec. Gew. 0,896, schmilzt bei etwa 136°, erstarrt bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse und beginnt bei 250° unter Zersetzung zu sieden. In Schwefelsäure ist sie löslich und wird durch Wasser wieder gefällt, Salpetersäure wirkt schon unter 100° langsam ein und bei mehrstündigem Erhitzen mit derselben auf 100° entsteht ein leichtes, wenig flüchtiges Oel, in welchem eine krystallinische Säure enthalten ist. — Die Phycinsäure ist stickstoffhaltig. Sie reagirt in weingeistiger Lösung nicht auf Pflanzenfarben, bildet mit Kalium und Natrium lösliche Salze, deren Lösungen schäumen und durch schwache Säuren — aber nicht durch Kohlensäure — zersetzt werden. Das Silbersalz ist ein weisser, am Licht sich schwärzender Niederschlag.

Pipitzahoinsäure, $C_{15}H_{20}O_3$. — Die in Mexico vorkommende und als Purgirmittel angewandte Wurzel von Dumerilia Humboldtia (Raiz del Pipitzahuac genannt) enthält nach Weld (Ann. 95, 188) diese Säure. — Man zieht die Wurzel mit Alkohol aus und reinigt die aus dem Auszug gewonnenen Krystalle durch Umkrystallisiren. — Büschelförmig vereinigte, blättrige Krystalle oder kleine glänzende Tafeln, goldfarben, leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser, bei etwa 100° zu einer rothen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzend, in höherer Temperatur in goldgelben Blättchen sublimirend. — Die Säure bildet mit den Alkalien in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Salze, deren Lösung eine intensive Purpurfarbe besitzt, Barytwasser fällt aus der alkoholischen Lösung der Säure einen purpurfarbigen, körnigen Niederschlag und die Metallsalze sind meistens in Wasser unlösliche Niederschläge: das Kupfersalz ist $C_{15}H_{19}CuO_3$, das Silbersalz $C_{15}H_{19}AgO_3$ und das Bleisalz $C_{15}H_{18}Pb_2O_5$ zusammengesetzt.

Gallensäuren.

§. 576. Die Gallen der verschiedenen Thiere enthalten der Hauptsache nach Natrium- oder Kaliumsalze eigenthümlicher Säuren, welche in der Regel durch Auflösen der zur Trockne gebrachten Galle in Weingeist und Vermischen der Lösung mit Aether krystallisirt erhalten werden können (sogenannte krystallisirte Galle). Die aus diesen Salzen abgeschiedenen Säuren zeigen alle beim Kochen mit Alkalien ein ähnliches Verhalten, nämlich unter Wasseraufnahme in Glycocoll oder

Taurin und eine stickstofffreie Säure zu zerfallen; letztere ist in sehr vielen Fällen die Cholsäure (in der Schweinegalle die Hyocholsäure), und die sogenannten gepaarten Säuren werden Glycocholsäure und Taurocholsäure genannt. Beide Säuren kommen in sehr wechselnden Verhältnissen in den Gallen vor, so ist z. B. in der Ochsengalle die Glycocholsäure fast in gleicher Menge wie die Taurocholsäure, in den meisten übrigen Thiergallen die Taurocholsäure bei Weitem vorherschend; da die Taurocholsäure Schwefel enthält, so braucht man zur Feststellung der Quantität jeder einzelnen Säure in der Galle nur diese zur Trockne zu bringen, mit absolutem Weingeist auszuziehen, wieder zur Trockne zu bringen und in dem Rückstand den Schwefel zu bestimmen (§. 16), aus welchem die Menge der Taurocholsäure berechnet wird. Beim Faulen der Galle, welches sehr leicht eintritt, erleiden die Säuren derselben eine ähnliche Zersetzung wie bei der Behandlung mit Säuren und Alkalien: Es tritt Spaltung in Cholsäure, Glycocoll und Taurin ein, die Cholsäure verwandelt sich dann weiter in Choleidinsäure, das Glycocoll liefert Ammoniak und andere Producte, das Taurin bleibt aber unverändert (Gorup-Besanez, Ann. 59, 129).

Alle Gallensäuren, auch die bei Behandlung mit Salzsäure oder Kalilauge daraus entstehenden Säuren, sowie die Lithofellinsäure geben mit Zucker und Schwefelsäure eine ausgezeichnete Reaction (Pettenkofer, Ann. 52, 90): Die Gallensäuren oder Salze derselben enthaltende Flüssigkeit wird mit zwei Drittel Volum concentrirter Schwefelsäure vermischt und wenn die Temperatur auf etwa 70° bis 75° gefallen ist ein Paar Tropfen Zuckerlösung (1 Zucker auf 4 Wasser) hinzugefügt; beim Schütteln nimmt die Flüssigkeit eine purpurviolette Färbung an, je nach der Menge der vorhandenen Gallensäuren stärker oder schwächer. — Diese Reaction dient auch zur Nachweisung der Gallensäuren in anderen thierischen Flüssigkeiten, z. B. im Harn, wobei man nach Neukomm (Ann. 116, 36) am vortheilhaftesten wie folgt verfährt: Der Harn wird mit basisch essigsaurem Blei gefällt, der nach einigen Stunden gesammelte und gewaschene Bleiniederschlag mit kohlensaurem Natrium zur Trockne gebracht, der Rückstand mit absolutem Weingeist ausgezogen, die alkoholische Lösung wieder verdampft und das zurückbleibende Salz in wässriger Lösung mit Zucker und Schwefelsäure geprüft.

§. 577. **Cholsäure** (Cholalsäure Strecker's), $\text{Є}_{24}H_{40}\text{Ө}_5$. — Sie wurde 1838 von Demarcay (Ann. 27, 274) beim Kochen der Galle mit Alkalien erhalten und von Dumas und Pelouze (Ann. 27, 292) analysirt; Theyer und Schlosser (Ann. 50, 244) gewannen sie auf gleiche Weise und untersuchten sie etwas ausführlicher, aber erst Strecker (Ann. 65, 130; 67, 1) erkannte, dass sie in sogenannter gepaarter Verbindung mit Glycocoll und Taurin die Glycocholsäure und Taurocholsäure ausmache und diese Säuren beim Kochen mit Alkalien unter Aufnahme der Elemente des Wassers sich in die genannten Stoffe zerlegen. — Eine concentrirte Lösung der Galle wird mit verdünnter Kalilauge unter Ersetzung des verdampfenden Wassers so lange (mehrere Tage) gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, dann die Lauge bis zur Abscheidung der (Gallen-)Seife in einem Klumpen concentrirt, der Klumpen in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction vermischt und der weisse, flockige, an der Luft erhärtende Niederschlag durch Waschen mit warmem Wasser von Schwefelsäure befreit. Diese unreine Cholsäure wird beim Kochen mit Wasser krystallinisch, worauf sie auf einem Filter

abgetrocknet und mit Aether gewaschen und wenn dieser ungefärbt abläuft in kochendem Alkohol gelöst wird; die mit Wasser bis zur Trübung versetzte Lösung scheidet nach einigen Stunden die Cholsäure in krystallinischen Krusten ab, von welchen die Mutterlauge nach der Concentration noch mehr liefert (Theyer und Schlosser).

Ein glycocholsaures Salz (oder das Gemenge desselben mit einem taurocholsauren Salz) wird in Kalilauge gelöst und 24 bis 36 Stunden unter Ersetzung des verdampfenden Wassers gekocht, dann die Lauge concentrirt, das abgeschiedene krystallinische Kaliumsalz in einem Tuch abgepresst und die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit Salzsäure gefällt; der Niederschlag liefert beim Umkrystallisiren aus Aetherweingeist reine Cholsäure. — Soll das bei der Zersetzung auftretende Glycocoll (oder Taurin) noch gewonnen werden, so wendet man zur Zersetzung Barytwasser statt Kalilauge an (Strecker).

Die Cholsäure krystallisirt aus kochendem Alkohol in glasglänzenden leicht zerbrechlichen Tetraedern oder Quadratoktaedern, die $2(C_{24}H_{40}O_5) + 5H_2O$ zusammengesetzt sind, an der Luft verwittern, bei 100° das Krystallwasser vollständig verlieren und bei 170° oder darüber nicht schmelzen oder sich sonst verändern; sie lösen sich in 750 Th. kochendem, 4000 Th. kaltem Wasser, leicht in kochendem, in 21 Th. kaltem Alkohol von 70 Proc. und in 27 Th. Aether. — Beim Vermischen der weingeistigen Lösung mit Wasser bis zur milchigen Trübung oder beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung setzen sich Nadeln, $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$, ab, die an der Luft nicht verwittern, bei 100° die Hälfte des Krystallwassers, bei 130° den Rest verlieren, bei 145° bis 150° schmelzen und zur Constitution gehöriges Wasser abgeben.

Die in Tetraedern krystallisirte Cholsäure schmilzt bei 195°, verwandelt sich bei 205° bis 210° in Choloidinsäure:

$$[2(C_{24}H_{40}O_5) - H_2O = \underset{\text{Choloidinsäure.}}{C_{48}H_{78}O_9},]$$

bei 290° in Dyslysin:

$$C_{24}H_{40}O_5 - 2H_2O = \underset{\text{Dyslysin.}}{C_{24}H_{36}O_3},$$

bräunt sich erst bei 300° und giebt bei trockner Destillation unter Hinterlassung von wenig Kohle ein schwach gelbes, stark saures Oel, das sich in Aether und Alkalien leicht löst. — Die Cholsäure lenkt die Polarisationsebene nach rechts (24°,6 für den rothen, 27°,7 für den gelben Strahl).

Die Cholsäure erleidet beim Kochen mit Salzsäure dieselbe Umsetzung in Choloidinsäure und Dyslysin.

Die Cholsäure löst sich in den verdünnten Lösungen der Alkalien und beim Erwärmen unter Kohlensäureentwickelung in den kohlensauren Alkalien; die meisten Metallsalze bringen Niederschläge in den Lösungen dieser Salze hervor.

Cholsaures Ammonium setzt sich in nadelförmigen Krystallen ab, wenn in die alkoholische Lösung der Säure Ammoniak geleitet und dann Aether zugefügt wird; an der Luft und beim Kochen der wässrigen Lösung entweicht Ammoniak. — Cholsaures Kalium, $C_{24}H_{39}KO_5$. Die alkoholische Säurelösung wird mit Kali neutralisirt und mit Aether vermischt. Nadeln, die erst

über 150° schmelzen. — Cholsaures Barium, $C_{24}H_{39}BaO_5$. Cholsäure wird in Barytwasser gelöst, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt und das Filtrat verdampft; das Salz setzt sich in einer krystallinischen, seideglänzenden Haut ab, löst sich in 30 Th. kaltem, 23 Th. kochendem Wasser, weit leichter in Alkohol. — Cholsaures Silber ist ein Niederschlag, der sich aus heissem Wasser meistens krystallinisch abscheidet und sich in Alkohol leicht löst.

Choloidinsäure (Literatur vergl. Cholsäure) (die Formel dieser Säure wird jetzt allgemein $C_{24}H_{38}O_4$ angenommen, obgleich die Analysen, sowie der Wasserverlust beim Uebergang der Cholsäure in Choloidinsäure in höherer Temperatur zur Formel $C_{48}H_{78}O_9$ führen. Vergl. Strecker, Ann. 67, 23 und 29).

Die Choloidinsäure ist ein Zersetzungsproduct der Cholsäure (siehe diese) in der Wärme und entsteht aus ihr oder aus Glycocholsäure oder Taurocholsäure beim Kochen mit Säuren; direct aus der Galle lässt sie sich ebenfalls darstellen und bildet sich beim Faulen derselben (Gorup-Besanez, Ann. 59, 136).

Da sie durch länger dauernde Einwirkung der Säuren oder Wärme in Dyslysin übergeht, so ist sie schwierig rein zu erhalten.

Galle löst man in einem Ueberschuss concentrirter Oxalsäurelösung und lässt einige Tage an einem warmen Orte stehen; die am Boden sich absetzende harzige Choloidinsäure wird mit Wasser ausgekocht, so lange es sich noch trübt und dann getrocknet (Theyer und Schlosser). — Cholsäure wird auf 200° erhitzt oder mit Salzsäure gekocht und das Product durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Aether und abermaliges Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt (Strecker).

Die Choloidinsäure ist amorph, pulverisirbar, weiss, gewöhnlich aber etwas gelb, löst sich in Alkohol leicht und scheidet sich auf Zusatz von Wasser harzig ab, löst sich kaum in Aether, schmilzt in kochendem Wasser, nach dem Trocknen erst über 150° und verwandelt sich bei etwa 300° in Dyslysin. Ihre Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts (31°,3 für den rothen, 38°,8 für den gelben Strahl).

Die Choloidinsäure reagirt sauer, zersetzt in der Wärme die kohlensauren Salze der Alkalimetalle und bildet mit diesen Metallen in Wasser und Weingeist lösliche, mit den übrigen Metallen in Wasser unlösliche und in Weingeist lösliche Salze. Die Salze krystallisiren nicht.

Choloidinsaures Barium, $C_{48}H_{76}Ba_2O_9 + H_2O$ (?) (bei 120°). Die alkoholische Lösung der Säure wird nach Zusatz von Barytwasser zur Trockne gebracht und der Rückstand mit kaltem Alkohol ausgezogen, welche Lösung beim Verdunsten das amorphe Salz hinterlässt. — Choloidinsaures Blei, $C_{48}H_{76}Pb_2O_9, PbHO$ (bei 120°). Das Kaliumsalz wird mit basisch essigsaurem Blei gefällt, der mit Wasser gewaschene Niederschlag in kochendem Alkohol gelöst und die Lösung verdunstet.

Dyslysin, $C_{24}H_{36}O_3$ (Berzelius, Ann. 33, 147; 43, 6. Theyer und Schlosser. Strecker). — Es entsteht bei anhaltendem Kochen der Cholsäure (also auch der Glycocholsäure und Taurocholsäure) mit Salzsäure oder Erwärmen auf 300°. — Beim Kochen der Cholsäure mit Salzsäure nimmt die Löslichkeit des Productes in Alkohol fortwährend ab, die in Aether fortwährend zu, es färbt sich dabei braun, schmilzt zuletzt nicht mehr in der heissen Säure und wird dann zur Reinigung mit Wasser und mit Weingeist ausgekocht, das darin Unlösliche in Aether aufgenommen und mit Alkohol wieder gefällt. — Grauweisse Masse, wenig in kochendem Alkohol, leichter in Aether löslich; von Ammoniak und Kalilauge wird sie nicht

gelöst, beim Kochen mit weingeistigem Kali oder Schmelzen mit Kalihydrat verwandelt sie sich in Choloidinsäure.

§. 578. Glycocholsäure (Cholsäure Strecker's), $\mathrm{C_{26}H_{43}NO_6}$. — Das Natriumsalz dieser Säure macht einen Hauptbestandtheil der Ochsengalle aus. Sie wurde 1826 von L. Gmelin krystallisirt erhalten, aber erst durch Strecker's Untersuchungen (Ann. 65, 130; 67, 1) genauer bekannt. — Krystallisirte Galle wird in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur eintretenden Trübung vermischt, die nach zwölf Stunden gebildete Krystallmasse auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Papier gepresst und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. — Der mit Bleizucker in frischer Galle hervorgebrachte Niederschlag wird mit kochendem Alkohol (von 85 Proc.) behandelt, die noch heisse concentrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelblei abfiltrirt und dieses mit so viel Wasser nachgewaschen, dass die zuerst durchgelaufene alkoholische Lösung dadurch getrübt wird; nach 12 Stunden wird die im Filtrat entstandene Krystallmasse auf einem Filter mit Wasser gewaschen und mit Wasser ausgekocht, welches Paraglycocholsäure ungelöst lässt und beim Erkalten Glycocholsäure in weissen Nadeln abscheidet. — Die Glycocholsäure besteht aus feinen, weissen Nadeln, die nach dem Trocknen das Papier als dünnes, seideglänzendes Blatt überziehen, sich sehr leicht in Alkohol, wenig in Aether, in 300 Th. kaltem und 120 Th. kochendem Wasser lösen, beim Verdunsten der weingeistigen Lösung als Syrup zurückbleiben, beim Vermischen derselben mit Wasser bis zur milchigen Trübung sich aber wieder in Nadeln absetzen. Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts (27°,2 für den rothen, 29°,9 für den gelben Strahl).

Die Glycocholsäure schmilzt beim Erwärmen und zersetzt sich dann. Ihre wässrige Lösung schmeckt bittersüss, röthet Lackmus, giebt mit Bleizucker, Sublimat und salpetersaurem Silber keinen, mit basisch essigsaurem Blei einen geringen Niederschlag.

Sie löst sich in verdünnten Alkalien und Barytwasser und Säuren, auch Essigsäure, scheiden sie aus der Lösung als Harz wieder ab, welches sich aber beim Stehen, namentlich nach Zusatz von Aether in Krystalle verwandelt. Beim Kochen mit Alkalien tritt Zersetzung in Cholsäure und Glycocoll ein:

$$\mathrm{C_{26}H_{43}NO_6 + H_2O = \underset{\text{Cholsäure.}}{C_{24}H_{40}O_5} + \underset{\text{Glycocoll.}}{C_2H_5NO_2}}.$$

Kalte concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure lösen die Glycocholsäure reichlich und Wasser scheidet sie unverändert aus den Lösungen ab, auch von Essigsäure wird sie aufgenommen und beim Verdunsten in gelinder Wärme aus derselben wieder krystallisirt erhalten. Wird die Lösung in Mineralsäuren erhitzt, so scheiden sich ölige Tropfen ab; es tritt dabei zuerst Wasser aus und werden Verbindungen $\mathrm{C_{26}H_{41}NO_5}$ (Cholonsäure) und $\mathrm{C_{26}H_{39}NO_4}$ gebildet, worauf bei fortgesetztem Kochen Zerlegung in Glycocoll und Choloidinsäure (zuletzt Dyslysin) stattfindet.

Das glycocholsaure Natrium backt mit concentrirter Schwefelsäure übergossen harzartig zusammen, löst sich dann in der Kälte mit safrangelber, in der Wärme mit rother Farbe und Wasser fällt, je nach der Temperatur, bei welcher die Lösung erfolgte, farblose,

grünliche oder bräunliche Flocken. An der Luft nimmt die durch Schwefelsäure veränderte Glycocholsäure rasch Sauerstoff auf und bildet erst eine rothe, dann blaue, zuletzt braune Substanz (Frerichs und Städeler, Jahresber. 1856, 710).

Glycocholsaures Ammonium, $C_{26}H_{42}(NH_4)NO_6$, wird beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung der Glycocholsäure in absolutem Weingeist, so lange noch kein Niederschlag entsteht, in nadelförmigen Krystallen erhalten, welche beim Verweilen im Vacuum und Kochen ihrer wässrigen Lösung Ammoniak verlieren. — Glycocholsaures Natrium, $C_{26}H_{42}NaNO_6$. Die Lösung der Glycocholsäure in kohlensaurem Natrium wird im Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösung mit Aether vermischt; es setzen sich sternförmig gruppirte Nadeln des Natriumsalzes ab, die vollkommen der krystallisirten Galle gleichen, sich leicht in Wasser und in 25 Th. kaltem Alkohol lösen. Bei Abwesenheit jeder Spur Wasser wird das Salz nur amorph durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällt, wenn man aber die mit Aether bis zur Trübung versetzte Lösung mit Wasser bis zum Klarwerden vermischt, so scheidet sich das Salz nach einigen Minuten in Krystallen ab (Städeler). — Glycocholsaures Barium, $C_{26}H_{42}BaNO_6$. Durch die Lösung der Glycocholsäure in Barytwasser wird Kohlensäure geleitet, die heiss filtrirte Flüssigkeit verdunstet und der Rückstand nochmals in absolutem Weingeist gelöst. Weisse, amorphe Masse, in etwa 6 Th. kaltem Wasser löslich.

Neutrales essigsaures Blei fällt die glycocholsauren Alkalimetalle nur unvollständig, basisch essigsaures Blei dagegen vollständig in weissen Flocken. — Glycocholsaures Silber ist ein weisser Niederschlag, der sich aus heisser wässriger Lösung beim langsamen Erkalten in Nadeln abscheidet und sich am Lichte schwärzt.

Paraglycocholsäure, $C_{26}H_{43}NO_6$ (Strecker). — Sie bleibt ungelöst, wenn man die aus krystallisirter Galle mit Schwefelsäure oder dem Bleiniederschlag der Galle mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure mit Wasser auskocht. — Perlmutterglänzende, mikroskopische, sechsseitige Blättchen, die ausser in der Krystallform und Unlöslichkeit in Wasser sich nicht von der Glycocholsäure unterscheiden. Auch die Salze beider Säuren sind vollkommen gleich und aus der Lösung eines paraglycocholsauren Salzes scheiden Säuren ein Gemenge von Glycocholsäure und Paraglycocholsäure ab.

Cholonsäure, $C_{26}H_{41}NO_5$ (Strecker, Ann. 70, 166). — Das erste Product der Einwirkung heisser Säuren auf Glycocholsäure; es bildet sich vielleicht auch bei anhaltendem Kochen der Glycocholsäure mit Wasser.

Die beim Erhitzen der Glycocholsäure mit Salzsäure oder Schwefelsäure sich abscheidenden Oeltropfen werden mit Barytwasser behandelt, das unlösliche Bariumsalz mit Säuren zerlegt und der Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt. — Durchscheinende, stark glänzende Nadeln, nicht in Wasser, kaum in Aether, leicht in Alkohol löslich, die mit den Alkalimetallen lösliche, durch Salmiak fällbare, mit Barium und Calcium unlösliche Salze bilden. — Das Natriumsalz, $C_{26}H_{40}NaNO_5$, krystallisirt.

§. 579. Taurocholsäure (Choleinsäure Strecker's), $C_{26}H_{45}NSO_7$ (Strecker, Ann. 65, 132; 67, 30; 70, 169). — In der Ochsengalle ist sie in geringer, in der Fischgalle und Galle anderer Thiere in reichlicher Menge enthalten. Ganz frei von Glycocholsäure

hat sie noch nicht dargestellt werden können, die oben gegebene Formel hat man daher aus dem Verhalten des Gemenges gegen Alkalien, wobei Cholsäure, Glycocoll und Taurin auftreten, abgeleitet und aus der Analyse der Salze dieses Gemenges, da der Schwefelgehalt die Menge der Taurocholsäure anzeigt, berechnet.

Beim theilweisen Fällen der alkoholischen Lösung der Ochsengalle mit Aether, Wiederauflösen des Niederschlags und Wiederfällen mit Aether u. s. w. wird ein an Taurocholsäure sehr reiches Natriumsalz gewonnen, das sich in Berührung mit Aether in strahlenförmige Krystalle verwandelt. Die Lösung desselben wird nicht von Säuren, den Salzen der alkalischen Erden, neutralem essigsaurem Blei, wohl aber (doch nicht vollständig) von basisch essigsaurem Blei gefällt; dieser Niederschlag löst sich in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Die aus dem taurocholsauren Blei mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure ist auflöslich in Wasser, zersetzt sich aber beim Abdampfen ihrer Lösung, weil der Rückstand sich nicht mehr vollständig in Wasser löst und nach der Auflösung in Alkalien mit Säuren einen Niederschlag giebt. Die Lösung der Taurocholsäure lenkt die Polarisationsebene nach rechts.

Nach Heintz (Lehrbuch der Zoochemie 367) scheint die Taurocholsäure nach folgender Methode rein erhalten werden zu können: Frische Rindsgalle wird mit Bleizucker ausgefällt, das Filtrat mit geringen Mengen basisch essigsaurem Blei vermischt, filtrirt, wieder mit basisch essigsaurem Blei gefällt u. s. w., bis der durch dieses Reagens bewirkte Niederschlag vollkommen weiss und pflasterartig erscheint; man fällt dann vollständig aus, löst den Niederschlag mehreremal in Weingeist und fällt ihn daraus wieder mit Wasser, zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoff und verdunstet die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade. Es bleibt eine farblose, blasige, zu einem schneeweissen Pulver zerreibliche Masse, die in Wasser vollständig löslich ist, ein krystallisirtes Bariumsalz und ein in Wasser schwerer als in Alkohol lösliches Kupfersalz liefert.

§. 580. Hyocholsäure, $C_{25}H_{40}O_4$ (Gundelach und Strecker, 62, 205. Ann. 70, 179). — Sie bildet sich aus der Hyoglycocholsäure — Bestandtheil der Schweinegalle — beim Kochen mit Alkalien (vergl. Darstellung der Cholsäure aus Glycocholsäure S. 1108). — Beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisirt sie in weissen, kleinen, rundlichen Körnern, löst sich leicht in Alkohol, etwas weniger in Aether, nicht in Wasser. — Das Bariumsalz, $C_{25}H_{39}BaO_4$ (bei 200°) wird durch Chlorbarium aus der ammoniakalischen Lösung der Säure gefällt und durch Lösen in Weingeist gereinigt.

Hyodyslysin, $C_{25}H_{38}O_3$, entsteht bei mehrtägigem Kochen der Hyoglycocholsäure mit Salzsäure, wobei ganz dieselben Erscheinungen beobachtet werden, wie bei gleicher Behandlung der Glycocholsäure. Das Endproduct wird durch Lösen in Aether und Fällen mit Weingeist gereinigt, ist dann nur wenig gefärbt, unlöslich in Ammoniak, wird aber löslich bei Behandlung mit alkoholischer Kalilösung und beim Schmelzen mit Kalihydrat.

Hyoglycocholsäure, $C_{27}H_{43}NO_5$ (homolog mit Cholonsäure?) (Gundelach und Strecker l. c.). — Das Natriumsalz ist der Hauptbe-

standtheil der Schweinegalle. — Die Schweinegalle wird mit Glaubersalz und wenig Wasser erwärmt, der nach einigen Stunden gebildete Niederschlag abfiltrirt, mit Glaubersalzlösung gewaschen, bei 100° getrocknet, mit absolutem Alkohol behandelt, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, mit Aether hyoglycocholsaures Natrium gefällt und die Lösung dieses Niederschlags in Wasser mit Schwefelsäure zersetzt. Es fällt Hyoglycocholsäure, die durch mehrmaliges Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt wird. — Die Säure ist weiss und harzig, schmilzt in heissem Wasser, vollkommen getrocknet noch nicht bei 120°, löst sich leicht in Alkohol, kaum in Wasser und Aether, leicht in ziemlich concentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure und in den verdünnten Lösungen der kaustischen und kohlensauren Alkalien. Beim Kochen mit Alkalien und Säuren zeigt sie ein ähnliches Verhalten wie die Glycocholsäure, indem Glycocoll und Hyocholsäure oder Zersetzungsproducte der letzteren gebildet werden. Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts (+ 2°,0 für den gelben Strahl). — Die Salze der Hyoglycocholsäure mit den Alkalimetallen werden aus ihren wässrigen Lösungen durch Kochsalz, Salmiak oder schwefelsaure Alkalien fast vollständig wieder abgeschieden, die mit Barium und Calcium sind unlöslich in Wasser.

Hyoglycocholsaures Ammonium, $2(\mathrm{C_{27}H_{42}(NH_4)NO_5}) + \mathrm{H_2O}$, wird durch ein Ammoniumsalz aus der frischen Schweinegalle als krystallinisches, in reinem Wasser leicht lösliches Pulver abgeschieden. — Hyoglycocholsaures Natrium, $2(\mathrm{C_{27}H_{42}NaNO_5}) + \mathrm{H_2O}$, kommt in der Schweinegalle vor (siehe oben) und ist ein weisses, nicht hygroskopisches Pulver. — Hyoglycocholsaures Barium, $2(\mathrm{C_{27}H_{42}BaNO_5}) + \mathrm{H_2O}$, und Calcium, $2(\mathrm{C_{27}H_{42}CaNO_5}) + \mathrm{H_2O}$, sind weisse, in Alkohol leicht lösliche Niederschläge. — Hyoglycocholsaures Silber, $2(\mathrm{C_{27}H_{42}AgNO_5}) + \mathrm{H_2O}$, ist ein gelatinöser, beim Kochen flockig werdender Niederschlag.

Taurochenocholsäure. — Sie kommt in der Gänsegalle vor und wurde von Marsson (Ann. 72, 317) und Heintz und Wislicenus (Journ. f. prakt. Chem. 78, 190) untersucht. — Die Gänsegalle wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Aether vermischt, der pflasterartige Niederschlag mit einer concentrirten Glaubersalzlösung gewaschen, getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst und mit wasserhaltigem Aether vermischt, es scheiden sich nach einiger Zeit zerfliessliche Blättchen von taurochenocholsaurem Natrium ab, aus der mit basisch essigsaurem Blei das Bleisalz gefällt wird, das nach dem Zerlegen mit Schwefelwasserstoff die Taurochenocholsäure als bräunliche Substanz liefert. Beim Kochen mit Barytwasser zerlegt sie sich in Taurin (wenig Glycocoll) und Chenocholsäure, $\mathrm{C_{27}H_{44}O_4}$. Letztere ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, scheidet sich daraus amorph (nur einmal krystallinisch) ab, löst sich in verdünnter Kalilauge und diese Lösung giebt mit Chlorbarium einen Niederschlag $\mathrm{C_{27}H_{43}BaO_4}$.

§. 581. Zersetzungsproducte der Gallensäure und des Cholesterins mit Salpetersäure (Redtenbacher, Ann. 57, 145. Schlieper, Ann. 58, 375. Gundelach und Strecker, Ann. 62, 226). — Choloidinsäure wird in einer geräumigen Retorte mit concentrirter Salpetersäure erhitzt und das Destillat immer wieder zurückgegossen, bis keine Einwirkung mehr wahrzunehmen ist; in der Retorte bleibt eine weissgelbliche, weiche, kry-

stallinische Masse, die in Wasser zum Theil löslich ist und Choloidansäure, Cholesterinsäure, Oxalsäure und harzige Producte enthält, im Destillat kommen Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Caprylsäure, Caprinsäure und ein schweres Oel vor, welches sich mit Kali in Cholacrol und nitrocholsaures Kalium zerlegt. — Das Cholesterin liefert bei gleicher Behandlung Essigsäure und wahrscheinlich die anderen flüchtigen Fettsäuren, ferner Cholesterinsäure und Oxalsäure (Redtenbacher). Schlieper erhielt aus der Cholsäure, Gundelach und Strecker aus der Hyoglycocholsäure bei Behandlung mit Salpetersäure namentlich Cholesterinsäure.

Nitrocholsäure, $\text{Є}H_2N_4\text{Ѳ}_5$ (?). — Das bei der Destillation der Choloidinsäure mit Salpetersäure sich ansammelnde schwere Oel ist nach dem Waschen mit Wasser klar, schwerer als Wasser und leicht löslich in Alkohol. Es riecht betäubend und reizt zu Thränen, reagirt sauer, entwickelt beim Erwärmen rothe Dämpfe und verpufft bei 400°. Beim Vermischen mit Kali färbt es sich gelb, verändert den Geruch und zerlegt sich in Cholacrol und nitrocholsaures Kalium, $\text{Є}HKN_4\text{Ѳ}_5$. — Dieses Salz scheidet sich beim Stehen in gelben Krystallen ab, die beim Verdunsten ihrer Lösung in lauwarmem Wasser glänzend und vollkommen ausgebildet gewonnen werden, eigenthümlich, schwach betäubend riechen, so wie sie austrocknen zerspringen und sich zu zersetzen scheinen, bei 100° verpuffen, beim Kochen ihrer Lösung unter Bildung von Salpeter zersetzt werden und beim Vermischen mit verdünnter Schwefelsäure Salpetersäure, salpetrige Säure, Blausäure und ein Oel liefern. Metallsalze bringen in der Lösung keine Niederschläge hervor.

Cholacrol, $\text{Є}_8H_{10}N_4\text{Ѳ}_{13}$ (?). — Das bei Darstellung des nitrocholsauren Kaliums bleibende Oel wird mit Wasser gewaschen. — Es ist gelblich, riecht stechend zimmtartig, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, entwickelt bei 100° rothe Dämpfe und zerlegt sich dann zuweilen mit schwacher Explosion. Es verhält sich gegen Säuren und Alkalien indifferent.

Cholesterinsäure, $\text{Є}_8H_{10}\text{Ѳ}_5$. — Der bei Behandlung der Choloidinsäure mit Salpetersäure in der Retorte bleibende Rückstand trennt sich in der Ruhe in zwei Schichten, von welchen die obere schaumige Choloidansäure ist, die untere die Cholesterinsäure enthält. Er wird durch einen mit Glaspulver verstopften Trichter filtrirt, das Filtrat mit Wasser vermischt, von einem harzigen Körper getrennt, mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silber gefällt. Der aus oxalsaurem und cholesterinsaurem Silber bestehende Niederschlag tritt an kochendes Wasser letzteres ab, das sich beim Erkalten abscheidet und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. — Die Cholesterinsäure ist eine hellgelbe, dem Kirschgummi gleichende Masse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und erweicht, sich leicht in Wasser und Alkohol löst und beim Erhitzen zersetzt wird. — Die Salze der Cholesterinsäure mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden sind löslich und nicht krystallisirbar, die mit den übrigen Metallen meistens gelbliche Niederschläge. — Cholesterinsaures Silber, $\text{Є}_8H_8Ag_2\text{Ѳ}_5$, setzt sich aus heisser wässriger Lösung in krystallinischen Krusten ab.

Choloidansäure, $\text{Є}_{16}H_{24}\text{Ѳ}_7$ (?) (siehe Cholesterinsäure). — Sie wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Aus kochendem Wasser, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, krystallisirt sie in langen, haarfeinen Prismen, aus Alkohol, in dem sie sich leicht löst, beim Abdampfen in kleinen körnigen Krystallen, über 100° schmilzt sie und zersetzt sich.

Mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden bildet sie lösliche, mit den übrigen Metallen unlösliche Salze, die schon beim Waschen mit Wasser zersetzt werden.

§. 582. Lithofellinsäure, $C_{20}H_{36}O_4$ (Goebel, Ann. 39, 237. Ettling und Will, Ann. 39, 242. Wöhler, Ann. 41, 150. Heumann, Ann. 41, 303. Malaguti und Sarzeaud, Ann. 44, 289). — Sie findet sich in den orientalischen Bezoaren, welche sich von den aus Ellagsäure bestehenden (§. 352) dadurch unterscheiden, dass sie beim Erhitzen schmelzen und auch in kaltem Alkohol löslich sind. — Die Bezoare löst man in kochendem absolutem Alkohol und reinigt die beim Erkalten sich abscheidenden Krusten durch Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle.

Die Lithofellinsäure krystallisirt in sehr kleinen, farblosen, harten, leicht zu pulvernden Prismen, löst sich nicht in Wasser, in 29,4 Th. absolutem Alkohol bei 20°, in 6½ Th. kochendem Alkohol, in 444 Th. Aether bei 20° und in 47 Th. kochendem Aether; sie schmilzt bei 205° uud erstarrt wieder krystallinisch, erhitzt man sie aber einige Grade über den Schmelzpunkt, so erstarrt sie zu einer amorphen Masse, die schon wieder zwischen 105° und 110° schmilzt, sich aber aus alkoholischer Lösung krystallinisch abscheidet. An der Luft erhitzt verflüchtigt sie sich in weissen, aromatisch riechenden Dämpfen, bei trockner Destillation geht ein saures Oel über: Pyrolithofellinsäure, $C_{20}H_{34}O_3$.

Die Lithofellinsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird von heisser Salpetersäure in eine gelbe, aus Essigsäure krystallisirende Säure, $C_{20}H_{28}(NO_2)_2O_3$, verwandelt.

Lithofellinsaures Kalium und Natrium sind gummige, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Massen; sie werden aus wässriger Lösung durch Kochsalz abgeschieden und Salzsäure bringt in der Lösung einen Niederschlag von amorpher Lithofellinsäure hervor. — Lithofellinsaures Barium bildet kleine, in Alkohol lösliche Krystalle. — Lithofellinsaures Blei ist ein weisser Niederschlag. — Lithofellinsaures Silber, $C_{20}H_{35}AgO_4$, wird durch Silberlösung aus der mit Ammoniak vermischten weingeistigen Lösung der Säure gefällt, löst sich beim Erwärmen mit der Flüssigkeit und scheidet sich beim Erkalten wieder in langen, an der Luft rasch schwarz werdenden Nadeln ab.

§. 583. Cholesterin, $C_{26}H_{44}O + H_2O$; $\left.\begin{matrix}C_{26}H_{43}\\H\end{matrix}\right\}O$. — Es findet sich vorzüglich in der Galle und gewissen Gallensteinen, die fast nur aus Cholesterin bestehen, aber auch in den übrigen Theilen des Organismus: im Gehirn, Eidotter, Hoden, Blut, Fäces, Eiter, Exsudaten u. s. w. Es wurde 1775 von Conradi entdeckt, von Chevreul zuerst genauer untersucht und analysirt und später von Pelletier und Caventou (Ann. 6, 24), Redtenbacher (Ann. 57, 166), Schwendler und Meissner (Ann. 59, 107), Zwenger (Ann. 66, 5; 69, 347), Heintz (Ann. 76, 366), Berthelot (Ann. 112, 356), Schiff (Ann. 115, 313) untersucht.

Berthelot erkannte die Alkoholnatur des Cholesterins und stellte zusammengesetzte Aether desselben dar; er glaubt, dass das Cholesterin in eine Reihe mit dem Zimmtalkohol, $C_9H_{10}O$ (§. 496), gehört.

Die aus Cholesterin bestehenden Gallensteine — welche krystallinisches Gefüge besitzen, schmelzbar und in der Regel leichter als Wasser sind und sich zum grössten Theil in Alkohol und Aether lösen — kocht man mit Alkohol, dem etwas Kali zugesetzt ist, aus, filtrirt durch einen Wasserbadtrichter und sammelt das beim Erkalten in weissen Blättern sich abscheidende Cholesterin. — Gehirn wird zerschnitten, mehreremal mit Alkohol ausgekocht und mit Alkohol übergossen einige Tage stehen gelassen, ausgepresst, zerrieben, zuerst mit kaltem, dann mit heissem Aether ausgezogen und der ätherische Auszug destillirt. Der Rückstand wird mit Weingeist unter Zusatz von etwas Kali ausgekocht, der beim Erkalten der Lösung sich absetzende Niederschlag mit kaltem Aether ausgezogen und das beim Verdunsten desselben sich abscheidende Cholesterin durch Umkrystallisiren gereinigt. — Aus der Lösung in Aetherweingeist scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten das Cholesterin in messbaren, monoklinischen Prismen ab, die zum Theil schon an der Luft, vollständig bei 100° das Krystallwasser verlieren, sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Weingeist, in 9 Th. kochendem Alkohol von 0,84 spec. Gew., in weniger kochendem absolutem Alkohol, in 3,7 Th. kaltem, in 2,2 Th. kochendem Aether lösen. Die Lösung lenkt das polarisirte Licht nach links (— 27°,5 für den rothen, — 34°,0 für den gelben Strahl).

Das Cholesterin schmilzt bei 137°, sublimirt beim Siedepunkt des Quecksilbers unverändert und liefert in höherer Temperatur feste und flüssige Zersetzungsproducte. — Die flüssigen Producte geben bei der Rectification einen bei ungefähr 140° siedenden Kohlenwasserstoff C_nH_{2n}, einen bei etwa 240° übergehenden Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{22}$ (?) und beim Ausziehen des Rückstandes mit Aether ein braunes, sammetartiges Pulver, xC_3H_2 (?) (Heintz).

Das Cholesterin wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen, entwickelt beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 250° Wasserstoff und im Rückstand bleibt eine nicht krystallisirbare, in Alkohol fast unlösliche fettartige Substanz.

Bei Einwirkung nur wenig verdünnter Schwefelsäure in gelinder Wärme werden drei isomere Kohlenwasserstoffe (a-, b- und c Cholesterilin), beim Erhitzen mit concentrirter Phosphorsäure zwei isomere Kohlenwasserstoffe (a- und b Cholesteron) gebildet (Zwenger).

Wird das geschmolzene und gepulverte Cholesterin in einer grossen Flasche einige Tage mit Chlor — von welchem man zur Zeit nur kleine Mengen hinzubringt und dasselbe nach Verschwinden der gelben Farbe immer wieder erneuert — in Berührung gelassen, bis die wieder gepulverte Masse vom Chlor nicht mehr verändert wird, so entsteht ein Substitutionsproduct $C_{26}H_{37}Cl_7O$, das ein weisses, lockeres Pulver ohne Geruch und Geschmack ist, zwischen den Fingern erweicht, bei 60° schmilzt und wieder amorph erstarrt, einige Grade darüber viel Chlorwasserstoff entwickelt, von Alkohol nur wenig, von warmem Aether leicht gelöst wird und sich aus dieser Lösung in amorphen, weissen Körnern abscheidet. — Brom wirkt dem Chlor ähnlich (Schwendler und Meissner).

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Cholesterin beim Kochen in Cholesterinsäure, Essigsäure und mit dieser homologe Säuren.

Zur Erkennung des Cholesterins dienen die folgenden Methoden: Eine geringe Menge Cholesterin wird mit einem Tropfen concentrirter Salpetersäure in gelinder Wärme abgedampft, der bleibende gelbe Fleck noch warm mit einem Tropfen Ammoniak übergossen, worauf eine rothe Färbung eintritt, die durch Zusatz eines fixen Alkalis nicht wesentlich verändert wird (Unterschied vom Murexid). — Eine Spur Cholesterin wird mit einem Tropfen einer Mischung von 2 bis 3 Vol. concentrirter Salzsäure und 1 Vol. mässig verdünnter Eisenchloridlösung zusammengerieben und vorsichtig zur Trockne verdampft; es tritt dann ein rothes Violett auf, das bei höherer Temperatur in blaues Violett übergeht und zuletzt missfarbig wird (Schiff).

Die zusammengesetzten Aether des Cholesterins bilden sich beim Erhitzen desselben mit Säuren (Berthelot). — Zur Darstellung des Stearinsäure-Cholesterinsäureäthers z. B. wird 1 Th. Cholesterin mit 4 bis 5 Th. Stearinsäure 8 bis 10 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt, nach dem Erkalten der Inhalt des Rohrs in einem kleinen Kölbchen geschmolzen, etwas Aether und gelöschter Kalk hinzugesetzt und einige Minuten auf 100° erhitzt; bei Behandlung mit kochendem Aether löst sich dann Cholesterin und Stearinsäure-Cholesterinäther, während stearinsaures Calcium ungelöst bleibt; der beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibende Rückstand wird fünf- bis sechsmal in einem kleinen Schälchen mit Alkohol erhitzt und die siedende, das Cholesterin enthaltende Lösung von geschmolzenem Wachs gleichendem Stearinsäure-Cholesterinäther abgegossen, welcher zuletzt noch in siedendem Aether gelöst wird, woraus es sich beim Erkalten krystallinisch abscheidet. — Die Cholesterinäther sind fest, krystallisirbar, fast unlöslich in kaltem, meist auch schwer löslich in heissem Alkohol, mehr oder weniger löslich in Aether; beim Kochen mit wässrigen Lösungen der Alkalien werden sie erst in 8 bis 10 Tagen zersetzt; beim Erhitzen schmelzen sie und zersetzen sich dann unter Freiwerden eines Theils der Säure.

Essigsäure-Cholesterinäther ist noch nicht vollkommen frei von Cholesterin dargestellt, weil er sich ziemlich bedeutend in heissem Alkohol löst; er gleicht der folgenden Verbindung.

Buttersäure-Cholesterinäther, $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_{26}H_{43}\end{matrix}\right\}O$, ist eine neutrale, geruchlose, in Aether leicht, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem Alkohol mehr lösliche Substanz, die leicht schmilzt und schon bei gewöhnlicher Temperatur halbweich und durchscheinend ist.

Stearinsäure-Cholesterinäther, $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{35}O\\C_{26}H_{43}\end{matrix}\right\}O$. — Weisse, glänzende, kleine Nadeln, die sich in kaltem Aether nur wenig lösen, gegen 65° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit schmelzen und wieder zu einer mattweissen, nicht krystallinischen Masse erstarren.

Benzoesäure-Cholesterinäther, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_{26}H_{43}\end{matrix}\right\}O$. — Kleine, glimmerartige Tafeln, die schwierig rein zu erhalten sind, zwischen 125° bis 130° schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen sich unverändert verflüchtigen.

Das Cholesterinchlorür, $\left.\begin{matrix}C_{26}H_{43}\\Cl\end{matrix}\right\}$, entsteht nach Berthelot beim Erhitzen des Cholesterins mit concentrirter Salzsäure auf 100°, ist durchscheinend und harzartig, aber wegen leichter Zersetzbarkeit noch nicht rein erhalten worden.

Nach Planer (Ann. 118, 25) greift Phosphorchlorid das Cholesterin schon bei gewöhnlicher Temperatur an unter Bildung einer braungefärbten, dickflüssigen, bald krystallinisch erstarrenden Substanz. Durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist und Aether gewinnt man daraus nadelförmige Krystalle von Cholesterinchlorür, das leicht in Aether, schwer in Weingeist löslich ist, bei etwa 100° schmilzt, während des Erkaltens im auffallenden Lichte eine lebhaft violette, im durchgehenden eine gelblichgrüne Farbe zeigt und bei vollständigem Erkalten wieder krystallinisch erstarrt; selbst beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird es nicht verändert.

Kohlenwasserstoffe, $C_{26}H_{42}$ oder $n(C_{26}H_{42})$, aus dem Cholesterin. — Sie bilden sich bei Einwirkung der Schwefelsäure und Phosphorsäure auf Cholesterin (Zwenger):

$$C_{26}H_{44}O = C_{26}H_{42} + H_2O.$$

Zu concentrirter Schwefelsäure, die mit dem halben Volum Wasser verdünnt und noch 60° bis 70° warm ist, bringt man Cholesterin und tröpfelt dann unter Umrühren so lange concentrirte Schwefelsäure hinzu, bis das Cholesterin die krystallinische Beschaffenheit verloren hat und dunkelroth geworden ist; es wird Wasser hinzugebracht, mit Wasser die Schwefelsäure abgewaschen und mit Aether so lange ausgekocht, als er noch etwas aufnimmt: das Ungelöste ist das a Cholesterilin, aus der ätherischen Lösung fällt Weingeist b- und c Cholesterilin, welche wieder in Aether gelöst und durch Verdunsten dieser Lösung getrennt werden, aus der zuerst b Cholesterilin krystallisirt und sich später das c Cholesterilin harzartig absetzt. — Durch Einwirkung der Schwefelsäure lässt sich der eine Kohlenwasserstoff nicht in den anderen überführen.

a Cholesterilin. — Es krystallisirt aus heissem Terpentinöl in feinen, schwachglänzenden kleinen Nadeln, löst sich sehr wenig in heissem Aether, kaum in Alkohol, ist ohne Geruch und Geschmack, schmilzt bei etwa 240°, zersetzt sich aber schon vorher in der Regel und färbt sich gelb; von Chlor wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur, von rauchender Salpetersäure ziemlich leicht zersetzt.

b Cholesterilin. — Weisse, glänzende Blättchen oder Nadeln, leicht in flüchtigen und fetten Oelen in der Wärme, ziemlich schwer in Aether, kaum in Alkohol löslich, ohne Geruch und Geschmack, bei etwa 225° schmelzend und wieder strahlig krystallinisch erstarrend, bei längerem Schmelzen sich zersetzend.

c Cholesterilin. — Es wird durch wiederholtes Lösen in Aether und Fällen mit Weingeist gereinigt, setzt sich beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als gelbliche, harzige Masse ab und wird aus der sehr verdünnten Lösung durch Weingeist als amorphes, schwach gelbliches Pulver gefällt; es ist ohne Geruch und Geschmack, leicht löslich in Aether, den flüchtigen und fetten Oelen, schmilzt bei 127°, erstarrt wieder amorph und verwandelt sich bei trockner Destillation fast vollständig in ein nicht unangenehm riechendes Oel.

Es wird 1 Th. Cholesterin mit 6 bis 8 Th. concentrirter Phosphorsäure eingedampft, bis die Temperatur auf 137° — den Schmelzpunkt des Cholesterins — gestiegen ist, die Phosphorsäure vom zersetzten Cholesterin abgegossen und dieses nach dem Waschen mit Wasser wiederholt mit Alkohol ausgekocht, der a Cholesteron löst und b Cholesteron ungelöst lässt.

aCholesteron. — Es krystallisirt in langen, feinen Nadeln, aus absolutem Alkohol bei langsamem Verdunsten häufig in stark glänzenden, einen halben Zoll langen Säulen, löst sich leicht in Aether, den fetten und flüchtigen Oelen und in kochendem Weingeist, wenig in kaltem Weingeist, schmilzt bei 68°, erstarrt wieder krystallinisch und lässt sich fast unverändert überdestilliren.

bCholesteron. — Aus ätherischer Lösung krystallisirt es in feinen, verfilzten Nadeln, löst sich kaum in Weingeist, schwer in Aether, leicht in den ätherischen und fetten Oelen, schmilzt bei etwa 175°, erstarrt wieder krystallinisch und destillirt in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung.

§. 584. Gallenfarbstoffe. — Obgleich die Farbstoffe der Galle noch nicht hinlänglich untersucht sind, um ihre Formeln und chemischen Eigenschaften festzustellen, so ist doch die Annahme von wenigstens zwei Farbstoffen wahrscheinlich, von welchen der eine, das Biliphäin, durch Oxydation sich in den anderen, das Biliverdin, verwandelt.

Biliverdin. — Es wurde von Berzelius (Ann. 43, 1) in der Ochsengalle entdeckt und aus der alkoholischen Lösung der zur Trockne gebrachten Galle mit Chlorbarium gefällt; der mit Wasser und Weingeist gewaschene Niederschlag wurde mit Salzsäure zerlegt, der abgeschiedene Farbstoff mit Wasser und Aether gewaschen und in absolutem Alkohol gelöst, welcher bei freiwilligem Verdunsten das Biliverdin als grünbraunes Pulver zurücklässt; es schmilzt nicht beim Erhitzen, löst sich mit grüner Farbe in Alkalien, wird daraus durch Säuren wieder gefällt und löst sich schwierig in Weingeist und Aether. Aehnlich verfuhr Scherer (Ann. 53, 377) um den Farbstoff aus dem Harn Gelbsüchtiger abzuscheiden: der mit Chlorbarium im Harn hervorgebrachte Niederschlag wird mit Salzsäure und Weingeist zersetzt, das Filtrat verdunstet, mit Wasser gewaschen, wieder in Aetherweingeist gelöst und verdunstet, der Farbstoff bleibt als dunkelgrünes Pulver, löst sich leicht in Weingeist, etwas schwerer in Aether, löst sich in alkalischen Flüssigkeiten mit brauner bis gelber Farbe, die an der Luft schwarzbraun wird, nimmt bei längerer Digestion mit überschüssiger Salzsäure dieselbe Farbe an und erleidet in beiden Fällen durch Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlenstoff und Wasserstoff eine Veränderung in der Zusammensetzung. — Eine genauere Untersuchung hat zuerst Heintz (Pogg. Ann. 84, 115) ausgeführt. Er benutzte dazu gefärbte Gallensteine, die mit Alkohol und Aether ausgekocht, fein zerrieben und nochmals mit Alkohol und Aether ausgekocht, darauf mit Salzsäure digerirt und mit Wasser vollständig von der Salzsäure wieder befreit wurden. Der braune Rückstand wurde in einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium aufgenommen, die Lösung lose bedeckt mehrere Wochen an der Luft stehen gelassen, bis eine Probe über Quecksilber mit Sauerstoff in Berührung nichts mehr absorbirte, filtrirt und mit Salzsäure übersättigt; der schön grüne, flockige Niederschlag wurde ausgewaschen und getrocknet.

Dieses Biliverdin ist geruchlos und geschmacklos, schmilzt nicht beim Erhitzen, löst sich nicht in Wasser und Aether, mit schön grüner Farbe in Weingeist und den Alkalien und geht mit Barytwasser eine grüne, amorphe, in Wasser nicht ganz unlösliche Verbindung ein; die procentische Zusammensetzung dieses Biliverdins entspricht der Formel $\mathrm{C}_{16}\mathrm{H}_{18}\mathrm{N}_2\mathrm{O}_5$.

Biliphäin, Gallenbraun. — Ausser in der Galle findet sich dieser Farbstoff in den Excrementen der Menschen und in einigen Krankheiten im Harn und anderen Flüssigkeiten; in der Gelbsucht bewirkt er die gelbe Färbung der Haut und der Augen. — Zur Darstellung (Heintz l. c.) benutzt man

die gefärbten Gallensteine, welche nach dem Ausziehen mit Weingeist und Aether das Gallenbraun an kohlensaures Calcium und phosphorsaures Calcium gebunden hinterlassen; wahrscheinlich ist es auf ähnliche Weise mit diesen verbunden, wie viele Farbstoffe mit Kohle, es löst sich dann nicht in Weingeist, wird darin aber nach Entziehung der Calciumsalze mit Salzsäure löslich. Um es möglichst zu reinigen, werden die mit Weingeist, Aether und verdünnter Salzsäure digerirten Gallensteine in verdünnter Sodalösung gelöst, die Lösung filtrirt, mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag ausgewaschen; damit aber das Biliphäin sich nicht durch Sauerstoffaufnahme in Biliverdin verwandelt, müssen alle Operationen in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen werden. — Das Biliphäin ist frisch gefällt ein brauner, flockiger Niederschlag, nach dem Trocknen eine zusammenhängende Masse, schmilzt nicht beim Erhitzen, löst sich nicht in Wasser, mit dunkelbrauner Farbe in kochendem Alkohol und mit gelber oder gelbbrauner Farbe in den Alkalien, welche Lösungen an der Luft durch Sauerstoffaufnahme grün werden; die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbarium und Chlorcalcium braune, flockige Niederschläge; die procentische Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{Ө}_{15}H_{18}N_2\text{Ө}_4$.

Nach Valentiner und Brücke (Centralbl. 1859, 248) kann man das Biliphäin aus Chloroform krystallisirt erhalten und da das Biliverdin in diesem unlöslich ist, vollkommen vom Biliverdin trennen; auch mit Weingeist, in dem das Biliverdin leicht, das Biliphäin schwer löslich ist, kann eine Trennung beider bewirkt werden. Zur Darstellung des krystallisirten Biliphäins wird Galle nach dem Trocknen oder unmittelbar aus der Gallenblase genommen, mit Chloroform geschüttelt, die Chloroformlösung abdestillirt, der Rückstand mit starkem Weingeist und Aether gewaschen und getrocknet. Es ist ein ziegelrothes Pulver, löst sich in Ammoniak und wird durch Salzsäure aus dieser Lösung in gelben, amorphen Flocken gefällt, die aus der Lösung in Chloroform wieder krystallinisches Biliphäin liefern; die Lösung in den Alkalien verwandelt sich an der Luft in eine Biliverdinlösung. — Das Biliphäin scheint sich vom Hämatoidin (siehe dieses) nur durch einen Mehrgehalt von 1 At. Ө zu unterscheiden, ist aber nicht damit identisch, wie Valentiner annimmt, sondern unterscheidet sich von demselben sogleich durch die Reaction mit Salpetersäure, in welcher sich das Hämatoidin mit dunkelrother Farbe löst, während das Biliphäin damit die gleich zu erwähnende Farbenerscheinung giebt (Städeler, Ann. 116, 89).

Biliverdin und Biliphäin zeigen beide ein so charakteristisches Verhalten gegen Salpetersäure, dass letztere zur Nachweisung derselben dienen kann: Eine alkoholische oder alkalische Lösung des Biliverdins färbt sich auf Zusatz überschüssiger Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält, blau, dann violett, roth und zuletzt gelb, eine Biliphäinlösung färbt sich zuerst grün und zeigt dann dieselben Farbenüancen des Biliverdins. Thierische Flüssigkeiten (Harn u. s. w.) werden ebenso mit Salpetersäure auf Gallenfarbstoffe geprüft; empfindlicher ist diese Reaction nach Brücke, wenn die zu prüfende Flüssigkeit nur mit einigen Tropfen Salpetersäure gemischt wird, so dass sie eine grüne Farbe annimmt und man dann an der Wandung des Gefässes 20 bis 30 Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinablaufen lässt; an der Berührungsfläche der Schwefelsäure mit der überstehenden Flüssigkeit bilden sich verschieden gefärbte Schichten, eine untere gelbe, darauf eine rothe, dann violette, blaue und endlich grüne Schicht.

In der Galle soll nach Berzelius (Ann. 43, 57) noch ein Farbstoff, das Bilifulvin vorkommen und Bizio (Schweigg. Journ. 37, 110) will aus der Galle eines Gelbsüchtigen noch einen anderen in grünen Prismen krystallisirenden, das Erythrogen, dargestellt haben.

§. 585. Galle. — Die in der Leber gebildete Galle gewinnt man entweder aus der Gallenblase, oder wenn diese fehlt (bei den Einhufern, Hirschen, Kameelen, dem Papagei, der Taube u. s. w.) aus den grossen Gallengängen oder endlich aus Gallenfisteln. Sie ist eine schleimige, fadenziehende, grüne oder braune Flüssigkeit, von bitterem, hinterher süsslichem Geschmack und eigenthümlichem Geruch, reagirt in der Regel schwach alkalisch, oft auch neutral, mischt sich mit Wasser zu einer wie Seifenwasser schäumenden Flüssigkeit, löst

sich nach dem Eintrocknen im Wasserbade in Alkohol unter Zurücklassung vom Gallenblasenschleim, kann in alkoholischer Lösung mit Thierkohle entfärbt werden und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether grösstentheils gefällt; im Aether bleibt vorzugsweise Cholesterin gelöst. — Die Menge der festen Stoffe in der Galle ist sehr wechselnd: 1,8 Proc. beim Kaninchen, 3 bis 5,1 Proc. beim Hund, 10,6 bis 11,8 Proc. beim Schwein, 10 bis 13 Proc. beim Rind, 10,19 bis 17,73 Proc. beim Menschen; von den festen Stoffen sind durchschnittlich 10 bis 14 Proc. Aschenbestandtheile, welche vorzugsweise aus Natriumsalzen (oder Kaliumsalzen bei den Seefischen) bestehen. Die Mineralsubstanzen der nicht eingeäscherten Galle sind Chlornatrium, etwas phosphorsaures und kohlensaures Natrium, phosphorsaures Calcium und Magnesium, Spuren von Eisen und Mangan, keine schwefelsauren Salze.

Erst durch Untersuchungen Strecker's (Ann. 65, 1 und 130; 67, 1; 70, 149) ist die Zusammensetzung der Galle richtig erkannt: danach besteht der feste Rückstand der Galle aus circa 75 Proc. taurocholsaurem und glycocholsaurem Natrium (oder Kalium). Ausserdem kommen in der Galle Cholesterin, Gallenschleim, Gallenfarbstoffe, Fette und Salze derselben vor.

Die meisten Untersuchungen wurden mit Ochsengalle angestellt, die sich leicht in grösserer Menge erhalten lässt. Thénard unterschied darin 1805 und 1806 zwei Bestandtheile, das durch essigsaures Blei gefällt werdende Gallenharz und das gelöst bleibende Picromel; Berzelius gelangte 1807 zu dem Resultat, dass der wesentliche Bestandtheil der Galle, der Gallenstoff, eine einzige Verbindung sei, die sich in reinem Wasser, aber nicht in Säuren löse. Von Gmelin wurde 1826 eine grössere Arbeit über Galle veröffentlicht, in welcher schon mehrere Substanzen genauer beschrieben wurden: er unterschied als wichtigste Bestandtheile ein Gallenharz, Gallensüss (Picromel Thénard's), Taurin und glycocholsaures Natrium (die Glycocholsäure, von ihm Cholsäure genannt, wurde in Krystallen erhalten), ferner Fette und Cholesterin. — Eine von Demarcay 1838 (Ann. 27, 271) veröffentlichte Untersuchung lieferte der Wahrheit schon sehr nahe kommende Resultate: der Hauptbestandtheil der Galle ist nach ihm das Natriumsalz einer einzigen Säure (Choleinsäure), das Picromel existirt nicht, sondern es wird durch Bleisalze die Gallensäure deshalb nur nicht vollständig gefällt, weil ihr Bleisalz namentlich in essigsaurem Blei löslich ist; aus seiner Gallensäure stellte er durch Kochen mit Säuren Taurin und die Choloidinsäure, durch Kochen mit Alkalien die krystallisirende Cholsäure dar.

Während man nun im Allgemeinen auf dem eingeschlagenen Wege fortarbeitete, auf welchem 1848 das Ziel erreicht und die Constitution der Galle endgültig festgestellt wurde, machte Berzelius 1840 und 1842 (Ann. 33, 139; 43, 1) Untersuchungen bekannt, nach welchen aus der Galle eine Menge schlecht charakterisirter schmieriger Producte entstehen und für die Mulder (Untersuchungen über die Galle) mit einem Aufwand von Mühe und Zeit, welche einer besseren Sache werth gewesen wäre, die quantitativen Belege lieferte. — Die Galle soll aus einem indifferenten, sowohl mit Basen als Säuren verbindbaren Stoffe, dem Bilin bestehen, der durch Kochen mit Säuren in zwei harzige Säuren, Fellinsäure und Cholinsäure, und in Taurin zerfällt; beide Säuren bilden mit wechselnden Mengen Bilin gepaart die in Wasser löslichen Säuren Bilifellinsäure und Bilicholinsäure.

Nach den Untersuchungen Demarcay's erschienen noch zwei Abhandlungen von Kemp (Journ. f. prakt. Chem 28, 154) und Theyer und Schlosser (Ann. 48, 77; 50, 235), welche neue Belege für die Ansicht lieferten, dass die Galle das Natriumsalz einer einzigen Säure sei. Besonders wichtig war aber die von Platner (Ann. 51, 105) gemachte und von Verdeil (Ann. 59, 311) bestätigte Entdeckung den Hauptbestandtheil der Galle — das gallensaure Natrium — krystallisirt darzustellen, welcher dann auch bald die weiteren Entdeckungen Strecker's (siehe oben) folgten, dass nämlich diese Gallensäure aus zwei Säuren, Taurocholsäure und Glycercholsäure besteht, die sich in Taurin, Glycocoll und Cholsäure zerlegen lassen.

Die Leber, in welcher die Bildung der Galle vor sich geht, ist aus verschiedenen Gewebselementen zusammengesetzt; ihre Function besteht in Verjüngung der Blutzellen und Bildung von Galle und Zucker. Während im Pfortader-

blut der Thiere bei Fleischnahrung kaum Spuren von Zucker nachzuweisen sind, findet sich im Lebervenenblut zuweilen bis zu 1 Proc. Zucker; in der Leber selbst kommt neben Zucker noch Glycogen (S. 564) vor, nach Pavy (Jahresber. 1859, 625; 1860, 583) ist in der Leber des lebenden Thieres nur Glycogen, welches sich aber sogleich nach dem Tode in Zucker umsetzt. — In der Leber finden sich noch Harnsäure, Hypoxantin, ferner zuweilen Leucin, Tyrosin und Cystin und in den Organismus eingeführte fremdartige Stoffe, namentlich Metalle in grösserer Menge als anderswo.

§. 586. Carminsäure, $\mathrm{C_{14}H_{14}O_8}$. — Dieser in der Cochenille (Coccus Cacti) vorkommende Farbstoff ist am ausführlichsten von Warren de la Rue (Ann. 64, 1), auch noch von Pelletier und Caventou und von Arppe untersucht. — 1 Th. Cochenille wird 20 Minuten mit 40 Th. Wasser gekocht, der Auszug mit schwach angesäuerter Bleizuckerlösung gefällt und der Niederschlag so lange gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr durch Sublimat getrübt wird, und dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die vom Schwefelblei abfiltrirte rothe Flüssigkeit wird zum zweiten Male mit angesäuerter Bleizuckerlösung gefällt und der Niederschlag wieder mit Schwefelwasserstoff zerlegt; das Filtrat dampft man unter 38° und zuletzt im Vacuum ein, löst $^7/_8$ des rothen Rückstandes in kochendem absolutem Alkohol, $^1/_8$ in Wasser, fällt diese Lösung mit Bleizucker und digerirt den Niederschlag mit jener alkoholischen Lösung, welche dann mit Aether vermischt, vom entstandenen Niederschlag abgegossen und verdunstet wird; den Rückstand trocknet man im Vacuum. — Die Carminsäure ist eine purpurbraune, amorphe Masse, die beim Zerreiben ein rothes Pulver giebt, sich leicht in Wasser, Alkohol und Aetherweingeist, wenig in reinem Aether löst, bis 136° ohne Zersetzung erhitzt werden kann, in höherer Temperatur ein saures Liquidum liefert, sich dann aufbläht und geringe Mengen rother Dämpfe ausstösst. Salzsäure und Schwefelsäure lösen die Carminsäure unverändert, Chlor, Brom und Jod wirken schnell darauf ein und Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure und Nitrococcussäure. Die wässrige, schwach sauer reagirende Lösung der Carminsäure wird von Alkalien purpurn gefärbt, von den alkalischen Erden purpurn gefällt und giebt nach Zusatz von Ammoniak mit schwefelsaurem Aluminium einen carmoisinrothen Niederschlag; Zink-, Blei-, Kupfer- und Silbersalze erzeugen purpurfarbene Niederschläge, der Silberniederschlag wird bald reducirt. Die weingeistige Lösung der Carminsäure giebt mit Alkalien purpurfarbene Niederschläge. — Carminsaures Kupfer, $\mathrm{2(C_{14}H_{13}CuO_8) + H_2O}$, ist ein rother, nach dem Trocknen brauner Niederschlag, den essigsaures Kupfer in der mit etwas Essigsäure vermischten Carminsäurelösung hervorbringt. — (Nach Schützenberger (Journ. f. prakt. Chem. 74, 444) soll die Carminsäure ein Gemenge von wenigstens zwei Säuren, $\mathrm{C_9H_8O_5}$ und $\mathrm{C_9H_8O_7}$, sein; auch soll ihre Lösung vom Wasserstoff im Entstehungszustande entfärbt, bei Zutritt der Luft aber wieder gefärbt werden.)

Nitrococcussäure, $\mathrm{C_8H_5(NO_2)_3O_3 + H_2O}$. — Man trägt nach und nach 1 Th. Carminsäure in 6 bis 7 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., erwärmt, wenn sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, die Flüssigkeit einige Stunden, löst den nach dem Verdampfen der Säure sich bildenden Krystallbrei in kochendem Wasser, fällt mit salpetersaurem Blei, zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und verdunstet das Filtrat, aus dem sich zuerst Krystalle von Oxalsäure, dann von Nitrococcussäure absetzen. — Die Nitrococcussäure krystallisirt in gelben, rhombischen Platten, färbt die Haut gelb, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und wird

von Schwefelammonium unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Die Salze sind löslich in Wasser, meistens auch in Alkohol und detoniren beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit. — Das Ammoniumsalz, $2[C_4H_3(NH_4)_2(NO_2)_3O_3] + H_2O$, setzt sich beim Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Lösung der Säure in Nadeln ab. — Das Kaliumsalz, $C_4H_3K_2(NO_2)_3O_3$, bildet gelbe Krystalle. — Das Bariumsalz, $C_4H_3Ba_2(NO_2)_3O_2 + H_2O$, schiesst in gelben Krystallen an. — Das Silbersalz, $C_4H_3Ag_2(NO_2)_3O_3$, durch Verdunsten der Auflösung von kohlensaurem Silber in der Säure im Vacuum dargestellt, krystallisirt in gelben Nadeln.

Axinsäure, $C_{18}H_{28}O_2$ (?) (Hoppe, Journ. f. prakt. Chem. 80, 102). — Sie findet sich in einem Fette, Age oder Axin genannt, welches in Mexico als Arzneimittel angewandt wird und aus der Coccus axin durch Erhitzen der lebenden Thiere mit Wasser gewonnen wird. Es trocknet auf der Haut wie Collodium ein, riecht angenehm, löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol und in Aether; der Schmelpunkt des in Aether löslichen Theils liegt bei 31⁰. Beim Verseifen wird eine bei 42⁰ schmelzende Säure $C_{12}H_{24}O_2$ (Laurinsäure) und eine etwas über 0⁰ erstarrende, braune, leicht trocknende Säure, die Axinsäure, gewonnen. Diese verwandelt sich an der Luft theils in eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Substanz, das Aginin, theils in eine bei 35⁰ schmelzende Säure, vielleicht Hypogäsäure (S. 459); das Aginin ist amorph, spröde, hellgelb und färbt sich schon bei 80⁰ unter Gasentwickelung braun.

Cimicinsäure, $C_{15}H_{28}O_2$ (?) (Carius, Ann. 114, 147). — Findet sich in einer Blattwanzenart (Rhapigaster punctipennis), die man mehrere Tage mit kaltem, starkem Alkohol in Berührung lässt, dann zerquetscht und mit kaltem Aether behandelt; die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten unreine Cimicinsäure, welche durch Umwandlung in das Bariumsalz, Abscheiden mit Salzsäure, Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium gereinigt wird. Sie ist eine gelbliche, schwach eigenthümlich ranzig riechende krystallinische Masse, schmilzt bei 43⁰,8 bis 44⁰,4, zersetzt sich bei der Destillation, ist leichter als Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol, in allen Verhältnissen löslich in Aether und krystallisirt aus diesem bei langsamer Verdunstung in farblosen, sternförmig vereinigten Prismen. Mit den Alkalien bildet sie schäumende Lösungen, aus welchen Kochsalz Seifen abscheidet, die übrigen Salze sind schwer löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Essigsäure. Mit Phosphorchlorid bildet sich Cimicinchlorür, ein farbloses, in Wasser untersinkendes Oel. (Wohl eine Acrylsäure, §. 215.)

Schweisssäure (Favre, Journ. f. prakt. Chem. 58, 365). — Sie soll als Kalium- und Natriumsalz zugleich mit der Milchsäure im Schweiss vorkommen. — Der zum Syrup verdunstete Schweiss wird mit absolutem Alkohol vermischt und aus dem Filtrat mit nicht im Ueberschuss zugesetzter Salzsäure Chlorkalium und Chlornatrium gefällt; das mit Wasser vermischte Filtrat wird durch Eindampfen concentrirt, mit Silberlösung gefällt, der Niederschlag — Chlorsilber und schweisssaures Silber — mit absolutem Alkohol gewaschen. — Die Zusammensetzung des Silbersalzes ist $C_5H_8AgNO_7$. Die freie Säure krystallisirt nicht, entwickelt in der Wärme Ammoniak und giebt mit den Metallen in Wasser lösliche, nicht krystallisirbare Salze.

Medullinsäure, $C_{21}H_{42}O_2$ (?) (Eylerts, Jahresber. 1860, 325). — Wird bei der Verseifung des Knochenmarkfettes gewonnen (mit Palmitinsäure und Oelsäure) und schmilzt bei 72⁰,5.

Alkaloide.

§. 587. Man bezeichnet mit diesem Namen stickstoffhaltige Verbindungen, die sich mit Säuren zu Salzen vereinigen. Sie finden sich

theils in den Pflanzen oder Thieren, theils werden sie künstlich dargestellt. Sehr viele hierher zu rechnende Verbindungen sind schon früher beschrieben, z. B. die von Wurtz und Hofmann entdeckten Basen der Alkohole, Methylamin, Aethylamin u. s. w., ferner das Anilin und seine Homologen u. s. w. Die Constitution dieser ist uns schon so weit bekannt, dass sie ihren Platz im System angewiesen bekommen können, während über die Constitution der unten zu beschreibenden Alkaloide erst zahlreiche neue Untersuchungen Aufschluss geben müssen. Am leichtesten wird dieses bei den sauerstofffreien, flüssigen und flüchtigen Basen — Chinolin, Coniin, Nicotin u. s. w. — gelingen, auf welche die schon vom Anilin und ähnlichen Basen bekannten Untersuchungsmethoden ohne bedeutende Modificationen angewandt werden können; mühsamer wird ein gleiches Resultat bei den festen sauerstoffhaltigen Basen der Pflanzen zu erreichen sein, welchem ausserdem noch die Kostbarkeit des Materials hindernd in den Weg tritt.

Schon zu Ende des vorigen Jahrhunderts nahm man in dem Organismus energisch wirkender Pflanzen eigenthümliche Stoffe an, welchen diese Wirkung zuzuschreiben sei, und man versuchte auch schon auf chemischem Wege diese Stoffe abzuscheiden; es gelang sogar aus der Chinarinde und dem Opium einen wirksamen Bestandtheil krystallinisch zu gewinnen, ohne aber zu bemerken, dass derselbe basische Eigenschaften besitze, was zuerst von Sertürner 1806 nachgewiesen wurde. Diese Entdeckung beachtete man Anfangs nur wenig und erst eine 1817 von Sertürner veröffentlichte Abhandlung über das Morphin lenkte die allgemeine Aufmerksamkeit auf den Gegenstand. Es folgten sich jetzt die Entdeckungen rasch auf einander, da man das wirksame Princip in den arzneilich wirkenden Pflanzen in neuen Alkaloiden zu finden glaubte, und namentlich wurde die Zahl derselben in den nächsten Jahren von Pelletier und Caventou vermehrt. — Eine grössere Anzahl Alkaloide ward zuerst 1823 von Pelletier und Dumas (Berzelius' Jahresber. 4, 171) quantitativ analysirt, später von Regnault (Ann. 26, 10; 29, 58), Liebig (Ann. 26, 41), Laurent (Ann. 62, 99) und Anderen. Wegen des hohen Molecülargewichts der Alkaloide war es nicht immer leicht, ihre richtige Formel zu finden, und es kann daher nicht Wunder nehmen, dass für viele lange Zeit mehrere Formeln gebräuchlich waren, bis allmälig durch erneuerte und nach verschiedenen Richtungen ausgeführte Untersuchungen die Zweifel über die wahre Molecülarformel schwinden mussten. Was aber die rationelle Formel betrifft, so werden wir diese wohl erst dann mit einiger Sicherheit feststellen können, wenn wir umfassendere Kenntniss über die Synthesis der künstlichen Basen erlangt haben, denn die täglich, vorzüglich durch Eintritt der mehratomigen Radicale, sich mehrenden Formen der Ammoniakverbindungen machen für die Pflanzenalkaloide eine complicirte Zusammensetzung sehr wahrscheinlich. Die von Berzelius gehegte Ansicht, die Alkaloide seien Ammoniak, gepaart mit einer anderen Verbindung, oder die von Laurent aufgestellte, welcher die Alkaloide als Amidverbindungen betrachtete, können nach dem heutigen Stande der Chemie nicht mehr vertheidigt werden und wurden

auch schon früher, z. B. von Liebig mit Erfolg bestritten; ebensowenig verträgt sich mit unseren chemischen Kenntnissen die Vermuthung Fresenius' (Ann. 61, 149), nach welcher (wie im Nitranilin) ein Theil des Stickstoffs in näherer Verbindung mit Sauerstoff (als $N\Theta_4$, $N\Theta_3$, $N\Theta_2$, $N\Theta$) in den Alkaloiden enthalten sei.

Zur Darstellung der Pflanzenalkaloide können einige allgemeiner anwendbare Methoden angeführt werden: Die Pflanze (oder der Pflanzentheil) wird mit Wasser oder verdünnten Säuren extrahirt und wenn das Alkaloid flüchtig ist, der Auszug nach Zusatz eines fixen Alkalis destillirt (vergl. Coniin und Nicotin); gehört das Alkaloid aber zu den nicht unzersetzt flüchtigen, so wird häufig zuerst mit Bleizucker oder Bleiessig Farbstoff, Gerbstoff u. s. w. und aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff das überschüssig zugesetzte Blei gefällt, dann der so behandelte oder auch der unmittelbar aus der Pflanze gewonnene Auszug durch Abdampfen concentrirt und mit Ammoniak, Kali oder Magnesia vermischt, welche die selten in Wasser löslichen Alkaloide fällen; der Niederschlag wird gesammelt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist (oder Aether) unter Zusatz von Thierkohle, oder durch Ueberführen in ein Salz, mehrmaliges Umkrystallisiren desselben, Fällen mit einem Alkali und darauf folgendes Umkrystallisiren des Niederschlags gereinigt. — Seltener wendet man zur Darstellung der Alkaloide Gerbsäure an, welche mit den meisten Alkaloiden in Wasser unlösliche Verbindungen bildet. Der mit Wasser oder verdünnten Säuren bereitete Pflanzenauszug wird, wenn nöthig, mit einem Alkali fast vollständig neutralisirt, mit einem Galläpfelauszug versetzt, so lange Etwas gefällt wird, der Niederschlag mit kaltem Wasser auf Leinwand gewaschen, abgepresst, noch feucht mit pulverigem Kalkhydrat innig zusammengerieben, im Wasserbade getrocknet, gepulvert und mit Weingeist oder Aether ausgekocht; das aus diesem Auszuge gewonnene Alkaloid wird durch Umkrystallisiren u. s. w. gereinigt.

Zur Abscheidung der Alkaloide aus thierischen Substanzen in Vergiftungsfällen ist ebenfalls ein allgemeines Verfahren von Stas (Ann. 84, 379) gegeben, welches sich darauf gründet, dass sie in Wasser und Weingeist lösliche, saure Salze bilden, deren Lösung von saurem kohlensaurem Natrium oder Kalium in der Art zersetzt wird, dass das Alkaloid vorübergehend oder bleibend sich in der Flüssigkeit löst und ihr durch Schütteln mit Aether entzogen werden kann. Die meisten Alkaloide zersetzen sich nicht oder nur sehr langsam in Berührung mit faulenden organischen Körpern, daher man sie in den Leichen auch lange nach dem Tode noch nachweisen kann. — Der Inhalt des Magens oder der Gedärme wird mit dem doppelten Gewicht sehr starken Weingeists vermischt, $1/2$ bis 2 Gr. Weinsäure zugefügt und in einem Kolben auf 70° bis 75° erwärmt. Leber, Herz, Lunge u. s. w. werden zuerst fein zerschnitten, mit starkem Weingeist befeuchtet, ausgepresst und mit Weingeist vollständig erschöpft. — Der auf eine oder die andere Weise gewonnene weingeistige Auszug wird nach dem Erkalten filtrirt, der Rückstand mit starkem Weingeist ausgewaschen und die Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet; sollten sich hierbei unlösliche Substanzen ausscheiden, so filtrirt man durch ein mit Wasser benetztes Filter und verdunstet das Filtrat und Waschwasser wieder im Vacuum. Der Rückstand wird in absolutem Weingeist gelöst, wieder im Vacuum verdunstet, der saure Rückstand in wenig Wasser gelöst, nach und nach so lange mit pulverisirtem saurem kohlensaurem Natrium vermischt, als noch Aufbrausen erfolgt, mit dem vier- bis fünffachen Volum reinen Aethers geschüttelt und von der ätherischen Lösung eine Probe der freiwilligen Verdunstung überlassen; je nachdem sich hierbei eine flüssige, flüchtige oder feste nicht flüchtige Base abscheidet, ändert sich der Gang der Untersuchung.

A. Hat die Probe eine flüssige Base gegeben, die auch beim Erwärmen des Gefässes mit der Hand am Geruch zu erkennen ist, so wird der Inhalt des Glases,

aus welchem etwas Aether zur Probe herausgenommen wurde, mit 1 bis 2 Cc. starker Natronlauge geschüttelt, der Aether nach der Sonderung abgegossen und der Rückstand noch einige Male mit Aether ausgezogen; die ätherische Lösung wird mit 1 bis 2 Cc. Wasser, dem ein Fünftel reiner Schwefelsäure zugesetzt ist, geschüttelt, nach einiger Zeit der Aether abgegossen und die untere Schicht mit neuen Mengen Aether gewaschen; diese wässrige Schicht kann die schwefelsauren Salze von Nicotin, Anilin, Chinolin, Pikolin und Petinin enthalten, die in Aether ganz unlöslich sind, bei Gegenwart von Coniin findet sich etwas in der ätherischen Lösung, das Meiste aber auch in der wässrigen Flüssigkeit. Aus der sauren Flüssigkeit wird wieder mit concentrirter Natronlauge das Alkaloid abgeschieden, die Mischung mit Aether ausgezogen und der ätherische Auszug der freiwilligen Verdunstung überlassen; mit dem Aether verflüchtigt sich etwa vorhandenes Ammoniak und das flüchtige Alkaloid bleibt so rein zurück, dass es an seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften erkannt werden kann.

B. Ist eine nicht flüchtige Base zugezogen, so bleibt beim Verdunsten der zur Probe abgehobenen ätherischen Lösung ein Rückstand, der sie enthält oder nicht enthält. In letzterem Falle, wenn also der Aether die feste organische Base nicht aufgenommen hat, wird die ganze Flüssigkeit mit etwas Natron versetzt, wiederholt mit Aether geschüttelt, der sie jetzt sicher aufnimmt, und der Aether verdunstet, welcher in der Regel einen milchigen, animalisch riechenden, alkalisch reagirenden Rückstand lässt; dieser wird mit wenig sehr verdünnter Schwefelsäure behandelt, die saure Flüssigkeit klar decantirt, im Vacuum auf drei Viertel ihres Volums verdunstet, mit einer concentrirten Lösung von reinem kohlensaurem Kalium vermischt, mit absolutem Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung verdunstet, die dann das Alkaloid in Krystallen liefert.

Nach Otto (Ann. 100, 45) ändert man das Verfahren zur Auffindung der nichtflüchtigen Alkaloide vortheilhaft auf folgende Weise ab: Die Aetherlösung des Alkaloids lässt man verdunsten, löst den Rückstand in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser, wäscht die Lösung wiederholt durch Schütteln mit Aether, setzt dann kohlensaures Natrium im Ueberschuss hinzu und zieht das Alkaloid mit Aether aus, welcher es beim Verdunsten krystallinisch hinterlässt (bei Gegenwart von Morphin muss die Lösung sogleich nach Zusatz des kohlensauren Natriums mit Aether geschüttelt werden, weil es sich in diesem nicht löst, sobald es krystallinisch geworden ist).

Es lassen sich einige, vielen nicht flüchtigen Pflanzenalkaloiden gemeinschaftliche Eigenschaften angeben (im Folgenden ist keine Rücksicht auf die flüchtigen genommen): Fast alle sind farblos, krystallisiren, schmecken bitter und sind giftig oder üben wenigstens starke Wirkung auf den Organismus, bläuen geröthetes Lackmus, sind wenig löslich in Wasser — zu den löslichsten gehört das Narcein und Codein —, leicht löslich in Weingeist, zum Theil löslich in Aether:

Zu den in Aether leichter löslichen gehört	Zu den in Aether nicht oder schwer löslichen gehört
Chinin und Chinidin,	Cinchonin und Cinchonidin,
Codein und Thebain,	Morphin und Narcein,
Papaverin und Narcotin.	Strychnin und Brucin;

zum Theil löslich in Chloroform:

100 Th. Chloroform lösen	nach M. Pettenkofer,	nach Schlimpert
Morphin	0,57	1,66
Narcotin	37,16	?
Cinchonin	4,31	2,5
Chinin	57,47	15,0
Strychnin	20,16	14,1
Brucin	56,79	14,0

und auch zum Theil löslich in den flüchtigen und fetten Oelen.

Die Polarisationsebene wird von den Lösungen der Alkaloide abgelenkt.

Nach Bouchardat ist das Rotationsvermögen einiger Alkaloide:

	Lösungsmittel.	Temperatur.	
Chinin	Alkohol	22°	$[\alpha] = -126°,7$
Chinidin	„	?	$[\alpha] = -109°,5$
Cinchonin	Alkohol mit Salzsäure	?	$[\alpha] = +190°,4$
Cinchonidin (nach Pasteur, wahrscheinlich β Cinchonin).	Alkohol	13°	$[\alpha] = -144°,61$
Morphin	Verdünnt mit Salzsäure	?	$[\alpha] = -88°,04$
Codein	Alkohol	?	$[\alpha] = -118°,2$
Narcotin	Alkohol	?	$[\alpha] = -130°,5$
Narcein	Alkohol	?	$[\alpha] = -6°,7$
Strychnin	Alkohol	?	$[\alpha] = -132°,07$
Brucin	Alkohol	?	$[\alpha] = -61°,27$

Die meisten Alkaloide schmelzen beim Erhitzen und verflüchtigen sich nicht oder nur theilweise unzersetzt.

Mit Säuren vereinigen sich die Alkaloide nach Art des Ammoniaks, d. h. es tritt directe Vereinigung ohne Abscheidung von Wasser ein; z. B. $C_{17}H_{19}NO_6, HCl$, salzsaures Morphin; $C_{17}H_{19}NO_6, NHO_3$, salpetersaures Morphin; $2C_{17}H_{19}NO_6, SH_2O_4$, neutrales schwefelsaures Morphin. — Es folgt daraus, dass die Alkaloide dem Typus Ammoniak und nicht dem gemischten Typus Ammoniumoxydhydrat angehören. Einige der Alkaloide sind zweisäurig; z. B. Chinin und Cinchonin, es wird daher $C_{20}H_{24}N_2O_2, 2HCl$ neutrales salzsaures Chinin und $C_{20}H_{24}N_2O_2, HCl$ basisch salzsaures Chinin sein.

Mit mehreren Chloriden der Metalle bilden die Alkaloide Doppelsalze, besonders mit Platinchlorid, Goldchlorid, Sublimat und Chlorcadmium. — Die Platinchloridsalze, z. B. $C_{17}H_{19}NO_6, HCl, PtCl_2$, salzsaures Morphin-Platinchlorid, $C_{20}H_{24}N_2O_2, 2(HCl, PtCl_2)$, salzsaures Chinin-Platinchlorid, sind in der Regel unlösliche oder schwer lösliche Niederschläge und lassen sich mit dem grössten Vortheil zur Bestimmung des Moleculargewichts der Base benutzen (Liebig, Ann. 26, 45). Diese Salze erleiden beim Kochen mit überschüssigem Platinchlorid eine Zersetzung, welche z. B. beim Narcotin näher geprüft ist (bei den flüchtigen Basen Pyridin, Picolin u. s. w. ist die Zersetzung von Anderson [Ann. 96, 199] untersucht, §. 411). — Die Doppelsalze mit Goldchlorid sind in der Regel wie die mit Platinchlorid schwer löslich. — Die Doppelsalze mit Sublimat sind im Allgemeinen nicht so schwer löslich als die mit Platinchlorid und Goldchlorid, enthalten auch häufig auf 1 Mol. des Alkalis mehr als 1 Mol. Sublimat, z. B. $C_{23}H_{26}N_2O_4, HCl, 2HgCl$, salzsaures Brucin-Quecksilberchlorid, $C_{17}H_{19}NO_3, HCl, 4HgCl$, salzsaures Morphin-Quecksilberchlorid, sind aber oft durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet (Hinterberger, Ann. 77, 201; 82, 311). Die Doppelsalze mit Chlorcadmium endlich schliessen sich denen des Sublimats an, indem sie auf 1 Mol. des Alkaloids mehr als 1 Mol. CdCl enthalten und häufig gut krystallisirbar sind (Williams, Jahresber. 1855, 551. Galletly, Jahresber. 1856, 552).

Aus den Lösungen der Salze werden durch Alkalien und kohlensaure Alkalien die Alkaloide gefällt, welche selten (z. B. das Morphin in Kali oder Natron) sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder lösen. Die Fällung durch saure kohlensaure Alkalien wird häufig durch

Gegenwart von Weinsäure verhindert: Eine mit Weinsäure angesäuerte Lösung des Cinchonins, Narcotins und Strychnins wird durch saures kohlensaures Natrium gefällt, die des Chinins, Morphins und Brucins dagegen nicht gefällt. Diese Eigenschaft lässt sich zur Trennung der in beiden Gruppen aufgeführten Basen anwenden (Oppermann, Ann. 58, 47).

Die Alkaloide werden aus ihren Lösungen durch Gerbsäure (nicht durch Gallussäure) gefällt, wie schon lange von Dublanc, Berzelius u. A. beobachtet wurde; Weinsäure verhindert diese Fällung bei einigen Alkaloiden (nicht bei Cinchonin und Brucin). — Nach O. Henry (Ann. 15, 301) sind die Niederschläge weiss, käsig, kaum in kaltem, etwas in heissem Wasser, leicht in einigen Säuren und in kochendem Alkohol löslich, werden durch die Oxydhydrate der Alkalien und alkalischen Erden und einiger schweren Metalle zersetzt unter Freiwerden des Alkaloids. — Die Eigenschaft der Alkaloide durch Gerbsäure gefällt und aus dem Niederschlage durch Metalloxydhydrate wieder abgeschieden zu werden, lässt sich zur Darstellung derselben anwenden (S. 1126) und wurde früher auch zur Entdeckung der Alkaloide bei Vergiftungen benutzt.

Phosphormolybdänsäure fällt alle Alkaloide aus ihren Lösungen, auch bei sehr grosser Verdünnung (de Vrij 1853, Ann. 115, 248. Sonnenschein, Ann. 104, 45). Die Niederschläge sind gelb und voluminös, flockig oder pulverig, in Wasser, Alkohol, Aether, den verdünnten Säuren (mit Ausnahme der Phosphorsäure) bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich, in den kaustischen, kohlensauren und phosphorsauren Alkalien, meistens unter Abscheidung des Alkaloids, löslich und werden durch Digestion mit den alkalischen Erden oder ihren kohlensauren Salzen unter Abscheidung des Alkaloids zersetzt. — Die Phosphormolybdänsäure kann mit Vortheil zur Abscheidung der Alkaloide aus organischen Gemengen benutzt werden: Man stellt mit verdünnter Salzsäure einen Auszug dar, dampft ihn bei 30° zur Syrupsconsistenz, verdünnt mit Wasser, filtrirt nach mehreren Stunden, versetzt mit überschüssiger Phosphormolybdänsäure, wäscht den Niederschlag mit salpetersäurehaltigem Wasser aus, versetzt ihn in einem Kolben mit kaustischem Baryt, legt an den Kolben ein Entwickelungsrohr, welches mit einem mit Salzsäure gefüllten Kugelapparat in Verbindung steht, und erhitzt; die flüchtigen Basen werden ausgetrieben und von der Salzsäure zurückgehalten; den Kolbeninhalt befreit man mit Kohlensäure vom Barium, verdampft zur Trockne und zieht mit starkem Alkohol das Alkaloid aus.

Die Phosphormolybdänsäure stellt man dar durch Fällen des molybdänsauren Ammoniums mit phosphorsaurem Natrium, Lösen des ausgewaschenen Niederschlags in kohlensaurem Natrium, Eindampfen der Flüssigkeit und Glühen des Rückstandes, mehrmaliges Glühen mit etwas Salpetersäure, wenn Reduction eingetreten sein sollte, Behandeln des Rückstandes mit 10 Th. Wasser unter Zusatz von so viel Salpetersäure, dass stark saure Reaction eintritt, und Filtriren der goldgelben Flüssigkeit.

Nach Scheibler (Jahresber. 1860, 157) ist die Metawolframsäure ein noch empfindlicheres Reagens auf sämmtliche Alkaloide, welche alle dadurch in weissen Flocken gefällt werden. — Ein ähnliches Reagens, welches aber bei grosser Verdünnung nicht alle Alkaloide fällt, ist die saure Flüssigkeit, welche beim Eintröpfeln von Antimonchlorid in wässrige Phosphorsäure entsteht; bei den meisten Alkaloiden entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag (F. Schulze, Ann. 109, 177).

Chlor und Brom zersetzen die Alkaloide, wenn sie mit den in Wasser vertheilten freien Alkaloiden oder mit den Lösungen ihrer Salze in Berührung gebracht werden. Ausser Salzsäure bilden sich häufig

noch basische Chlor- und Bromsubstitute, aber auch indifferente Producte (Pelletier, Ann. 29, 48. Laurent, Ann. 69, 9; 72, 305. Anderson, Ann. 77, 341). — Jod vereinigt sich mit den Alkaloiden zu meistens krystallisirenden Verbindungen, welche durch Fällen einer weingeistigen Lösung des Alkaloids oder eines seiner Salze mit Jodtinctur oder Zusammenreiben des Alkaloids mit Jod und Auskochen der Masse mit Weingeist erhalten werden (Pelletier, Ann. 22, 113).

Aus den schwefelsauren Salzen der Chinabasen bilden sich durch ihre optischen Eigenschaften ausgezeichnete Krystalle, wenn man die erwärmte Lösung derselben in Weingeist und Essigsäure mit Jodtinctur vermischt (Herepath, Jahresber. 1857, 406; 1858, 364).

Beim Erhitzen einiger Alkaloide (Morphin, Narcotin) mit einem geringen Ueberschuss an Schwefelsäure treten Verbindungen auf, die als die neutralen schwefelsauren Salze — $2 H_2 \Theta$ angesehen werden können (Arppe, Ann. 55, 96. Laurent und Gerhardt, Ann. 68, 358). Bei Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf einige (Chinin und Cinchonin) werden Sulfosäuren erhalten (Schützenberger, Ann. 108, 353). — Salpetersäure erzeugt aus den Alkaloiden selten basische Nitroproducte (aus Codein, Anderson, Ann. 77, 341 und Papaverin, Anderson, Ann. 94, 235), in der Regel geht die Zersetzung weiter und es bilden sich gefärbte harzige Producte, die beim Kochen mit Kali Methylamin, Trimethylamin u. s. w. entwickeln (Anderson, Ann. 75, 80). — Salpetrige Säure bildet Producte, die sich von der ursprünglichen Base durch einen Mehrgehalt von Sauerstoff oder von Wasserstoff und Sauerstoff unterscheiden (Schützenberger, Ann. 108, 346).

Bei der Destillation mit Kalihydrat entwickeln viele Alkaloide flüchtige Basen, wie Methylamin Aethylamin, Chinolin (Chinin, Cinchonin und Strychnin), Piperidin (Piperin) u. s. w.

Das Verhalten der Alkoholjodüre gegen viele Alkaloide ist schon untersucht und in allen Fällen das Auftreten eines Jodürs beobachtet, das nicht durch Kali, sondern durch Silberoxyd zersetzt wird und dabei eine in Wasser leicht lösliche, stark alkalisch reagirende Substanz giebt, die alle Eigenschaften der Oxydhydrate der Ammoniumbasen besitzt. Es scheinen demnach die meisten Alkaloide zur Gruppe der Nitrilbasen zu gehören.

Auch ist bei einigen Alkaloiden die Metamorphose studirt, welche sie bei Einwirkung der Säurechlorüre erleiden; es sind dabei basische Producte gewonnen, welche sich von dem angewandten Alkaloid durch Substitution 1 At. H durch ein einatomiges Säureradical unterscheiden (Schützenberger, Ann. 108, 352).

Chinolinbasen.

§. 588. Die drei Basen dieser Gruppe:

Chinolin, $\Theta_9 H_7 N$,
Lepidin, $\Theta_{10} H_9 N$,
Kryptidin, $\Theta_{11} H_{11} N$,

finden sich im Steinkohlentheer und treten (wenigstens die beiden ersten) bei der Destillation des Chinins und Cinchonins mit Kalihydrat auf; das Chinolin wird auch bei gleicher Behandlung des Strychnins gewonnen. Besonders bemerkenswerth ist die Beständigkeit, welche sie Salpetersäure gegenüber zeigen, selbst beim Kochen werden sie nur sehr langsam von derselben zersetzt. Aus dem Verhalten gegen Alkoholjodüre folgt, dass sie Nitrilbasen sind, ob aber die 3 At. H des Ammoniaks durch ein dreiatomiges Radical, z. B. $\overset{'''}{C_9H_7}$ in Chinolin ersetzt sind, oder ob diese Atomgruppe in mehrere Radicale zerlegt werden muss, lässt sich aus den vorliegenden Untersuchungen nicht feststellen.

Chinolin, Leukolin, C_9H_7N; $\overset{'''}{C_9H_7}\}N$. — Es wurde 1834 von Runge (Pogg. Ann. 31, 68) im Steinkohlentheer entdeckt, von Gerhardt (Ann. 42, 310; 44, 279) bei Destillation des Chinins, Cinchonins und Strychnins mit Kalihydrat erhalten und von Hofmann (Ann. 53, 427) die Identität beider nachgewiesen. Nach Williams' neuesten Versuchen (Jahresber. 1860, 361) soll sich jedoch das aus Steinkohlentheer dargestellte Chinolin von dem aus Cinchonin gewonnenen gegen Jodamyl verschieden verhalten (siehe unten).

Mit der Untersuchung des Chinolins beschäftigten sich vorzüglich noch Hofmann (Ann. 47, 76), Bromeis (Ann. 52, 130), Laurent (Ann. 62, 101), Williams (Journ. f. prakt. Chem. 66, 334; 69, 355; 76, 251) und v. Babo (Journ. f. prakt. Chem. 72, 73).

Die bei Darstellung des Anilins aus Steinkohlentheer gewonnene weingeistige Lösung von oxalsaurem Chinolin, aus welcher das oxalsaure Anilin herauskrystallisirt ist (S. 730), wird mit Kali vermischt und destillirt, indem man die Vorlage wechselt, wenn das Uebergehende nicht mehr von Chlorkalk gebläut wird (kein Anilin mehr enthält) (Hofmann). — Schweres Steinkohlentheeröl von hohem Siedepunkt wird mit Schwefelsäure geschüttelt, die saure Flüssigkeit mit Kalk destillirt und das in Wasser untersinkende Destillat zur Zerstörung der Basen der Anilingruppe mit Salzsäure und salpetrigsaurem Kalium behandelt; die saure, wässrige Flüssigkeit wird abgegossen, mit Wasserdampf behandelt, durch Kohle filtrirt und mit Kali die Basen abgeschieden, die nach dem Trocknen über Kalihydrat durch zahlreiche fractionirte Destillationen in das bei 238° siedende Chinolin, das bei 252° bis 257° siedende Lepidin und das bei etwa 274° siedende Kryptidin zerlegt werden (Williams). Chinin und Cinchonin werden in einer Retorte mit Kalihydrat (3 bis 4 Th.) und etwas Wasser (1/4 bis 1 Th.) destillirt, das Destillat nach Uebersättigung mit Säure zur Entfernung des Pyrrols mehrere Tage gekocht und das wieder getrocknete Destillat der fractionirten Destillation unterworfen (Gerhardt, Bromeis, Williams).

Das Chinolin ist ein wasserhelles, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Oel, von 1,081 spec. Gew. bei 10°, das durchdringend an Bittermandelöl und Blausäure erinnernd riecht, scharf und bitter schmeckt, schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, bei 238° siedet, bei 0° ziemlich viel Wasser löst und sich bei 15° unter Abscheidung von Wasser trübt, sich wenig in Wasser löst, mit Weingeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen in jedem Verhältniss mischbar ist, das Eiweiss nicht coagulirt und Chlorkalklösung und Fichtenholz nicht färbt. Das Chinolin verharzt an der Luft, erstarrt mit rauchender Salpeter-

säure zur Krystallmasse ohne Bildung von Zersetzungsproducten, wird beim Kochen mit rauchender Salpetersäure langsam in braunes (keine Pikrinsäure enthaltendes) Harz verwandelt, entzündet sich mit trockner Chromsäure, verharzt mit wässriger Chromsäure und wird von übermangansaurem Kalium in Ammoniak und Oxalsäure zerlegt. Chlor bildet unter heftiger Einwirkung ein gelbes Oel oder schwarzes Harz, Brom wirkt ähnlich, und eine Mischung von Salzsäure und chlorsaurem Kalium erzeugt ein orangerothes, beim Erkalten zähe werdendes Oel. Beim Schmelzen von Kalium im Chinolindampf entsteht Cyankalium, beim Ueberleiten des Dampfes über glühenden Natronkalk tritt nur geringe Zersetzung ein.

Mit Schwefelsäure-Methyläther oder Schwefelsäure-Aethyläther bildet das Chinolin schön gefärbte, harzige Producte.

Das aus Cinchonin dargestellte Chinolin (noch gemengt mit homologen Basen, Pyrrol und Pyrolinbasen) giebt bei 10 Minuten dauerndem Kochen mit 1,5 Th. Jodamyl eine röthlichbraune Mischung, die beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt; wird sie 10 Minuten mit 6 Th. Wasser gekocht, das heisse Filtrat allmälig mit überschüssigem Ammoniak vermischt und nach einstündigem Kochen abkühlen gelassen, so scheidet sich ein violetter, in Weingeist löslicher Farbstoff ab; wird zum Filtrat statt Ammoniak etwa drei Viertel zwanzigprocentige Kalilösung gefügt, so scheidet sich nach viertelstündigem Kochen ein blauer Farbstoff (Cyanin) ab. Aus Steinkohlentheer dargestelltes Chinolin liefert bei gleicher Behandlung den Farbstoff nicht, wohl aber nach einer anderen Methode (Williams).

Die Salze des Chinolins krystallisiren leicht.

Salzsaures Chinolin. Das trockne Chinolin absorbirt unter starker Wärmeentwickelung Salzsäuregas und erstarrt beim Abkühlen zu einer Krystallmasse; das mit Salzsäure neutralisirte Chinolin verdunstet im Vacuum zum Syrup. — Mit Platinchlorid giebt die Lösung einen gelben, krystallinischen Niederschlag, $\mathrm{C_9H_7N,HCl,PtCl_2}$, der aus der Lösung in kochendem Wasser in goldgelben Nadeln anschiesst. Beim Kochen des trocknen Chinolins mit Platinchlorür fällt ein blassgelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver, $\mathrm{C_9H_7NPtCl}$, das sich in Chinolin löst und auf Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung als $\mathrm{C_9H_7NPtCl,HCl}$ — gelber Niederschlag — wieder abscheidet (Williams). — Sublimat bewirkt in der salzsauren Lösung einen weissen Niederschlag, $\mathrm{C_9H_7N,2HgCl}$, der sich beim Erhitzen in der Flüssigkeit löst und beim Erkalten in perlglänzenden Schuppen anschiesst. — Salpetersaures Chinolin, $\mathrm{C_9H_7N,NHO_3}$. Der beim Verdunsten der salpetersauren Chinolinlösung bleibende teigige Rückstand scheidet aus der Lösung in heissem Weingeist weisse, luftbeständige, bei 100° nicht schmelzende Krystalle ab, die leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich sind. — Schwefelsaures Chinolin besteht aus weissen, strahligen Krystallen. — Oxalsaures Chinolin. Saures, $\mathrm{C_9H_7N,C_2H_2O_4}$. Die Lösungen von 24,3 Th. Chinolin und 16,5 Th. trockner Oxalsäure werden nach dem Vermischen verdunstet und der Rückstand aus Weingeist umkrystallisirt; seideglänzende Nadeln, die sich bei 100° unter Chinolinentwickelung zersetzen.

Die Ammoniumbasen des Chinolins sind von Williams untersucht.

Methylchinolin. — Das Jodür bildet sich bei 10 Minuten dauerndem Erhitzen des Chinolins mit Methyljodür auf 100° und bildet schöne Krystalle, deren wässrige Lösung mit Silberoxyd in Jodsilber und eine stark alka-

lische, wenig beständige Flüssigkeit zerfällt. — Mit Platinchlorid entsteht eine schwer lösliche Verbindung, $C_{20}H_{10}NCl,PtCl_2$.

Aethylchinolin, das aus Jodäthyl und Chinolin dargestellte Jodür, $C_{11}H_{12}NJ$, krystallisirt aus Weingeist in Würfeln, wird bei 100° vorübergehend roth und liefert mit Wasser und Silberoxyd Jodsilber und eine farblose alkoholische Lösung, welche beim Verdunsten im Wasserbade carmoisinroth, zuletzt blau wird. Bei Zerlegung mit schwefelsaurem Silber entsteht eine anfangs farblose, im Wasserbade carmoisinroth, an den Rändern dunkelblau werdende Flüssigkeit, die einen schwarzrothen Rückstand lässt; dieser liefert mit Wasser eine carmoisinrothe Lösung, welche durch Säuren scharlachroth, durch Ammoniak rosenroth gefärbt wird und mit Kalilauge einen violetten, in Wasser wenig, in Weingeist leicht löslichen Niederschlag giebt. — Die Verbindung des Aethylchinolinchlorürs mit Platinchlorid, $C_{11}H_{12}NCl,PtCl_2$, ist ein gelber Niederschlag.

Amylchinolin. — Das Jodür, $C_{14}H_{18}NJ$, scheidet sich bei mehrstündigem Erhitzen des Chinolins mit Jodamyl auf 100° ab und das Chlorür bildet mit Platinchlorid eine Verbindung, $C_{14}H_{18}NCl,PtCl_2$.

Methylirisin. — Bei Behandlung des Chinolins mit Schwefelsäure-Methyläther, zuletzt unter Erwärmung bildet sich eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit, aus welcher Kali oder Baryt unter Entwickelung eines scharf riechenden Dampfes einen öligen, bald in eine harzige violette Masse übergehenden Körper fällt. Durch Abfiltriren, Lösen in Wasser, Versetzen mit Schwefelsäure, dass die blaue Farbe gerade verschwindet, Abdampfen bis fast zur Trockne, Ausfällen der Schwefelsäure mit Baryt, Vermischen der violetten Lösung mit 4 Vol. absolutem Alkohol, Filtration, Entfernen des gelösten Bariums mit Kohlensäure, Verdunsten des Filtrats und Behandeln des Rückstandes mit Aether, bleibt die Substanz als eine violette, nicht ohne Zersetzung flüchtige Masse, die sich in Wasser mit dunkelrother, in Alkohol mit violetter bis indigblauer Farbe, aber nicht in Aether löst; im trocknen Zustande ist sie amorph, zähe, violett, prachtvoll kupferglänzend, wird an der Luft durch Wasseraufnahme grün und zersetzt sich erst über 150°. Das Methylirisin ist eine schwache Base, löst sich in verdünnten Säuren unter Verschwinden der Farbe, welche durch Alkalien sogleich wieder hergestellt wird, und lässt beim Verdunsten der Lösungen in stärkeren Säuren amorphe Salze. — Oxydirende Substanzen und überschüssige Säuren zersetzen das Methylirisin leicht. Aehnlich dem Schwefelsäure-Methyläther verhält sich der Schwefelsäure-Aethyläther gegen Chinolin (v. Babo. Vergl. Verhalten des Chinolins gegen Jodamyl).

Lepidin, $C_{10}H_9N$ (Williams, Journ. f. prakt. Chem. 66, 334; 69, 355). — Es bildet sich bei der trocknen Destillation des Cinchonins und findet sich im Steinkohlentheeröl. — Darstellung vergleiche Chinolin. — Das aus dem Cinchonin dargestellte besitzt nach häufig fractionirter Destillation den Siedepunkt 266° bis 271°, das aus Steinkohlentheeröl gewonnene den Siedepunkt 252° bis 257° und ist dann ein dem Chinolin ähnliches Oel, das 1,072 spec. Gew. bei 15° (aus Steinkohlentheer) besitzt. Beim Sieden wird es etwas zersetzt. — Salzsaures Lepidin, $C_{10}H_9N,HCl$, besteht aus kleinen, farblosen, bei 100° nicht schmelzenden Nadeln und giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag, $C_{10}H_9N,HCl,PtCl_2$. — Salpetersaures Lepidin, $C_{10}H_9N,NHO_3$, bildet harte, luftbeständige, bei 100° nicht schmelzende Säulen.

Das Lepidin wird von den Alkoholjodüren in Methyl-, Aethyl- und Amyllepidin verwandelt.

Das **Aethyllepidinjodür**, $\text{Є}_{10}H_9(\text{Є}_2H_5)NJ$, besteht aus schön gelben Nadeln, die bei 100° vorübergehend blutroth werden; mit Platinchlorid giebt die salzsaure Verbindung einen anfangs weichen, später krystallinisch werdenden Niederschlag, $\text{Є}_{10}H_9(\text{Є}_2H_5)NCl,PtCl_2$.

Amyllepidinjodür, $\text{Є}_{10}H_9(\text{Є}_5H_{11})NJ$, schiesst in kleinen, in Wasser schwer löslichen Krystallen an.

Kryptidin, $\text{Є}_{11}H_{11}N$ (Williams, Journ. f. prakt. Chem. 69, 355). — Die bei etwa 274° siedenden Producte des Steinkohlentheeröls, welche bei der Darstellung des Chinolins erhalten werden, vermischt man in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid, krystallisirt das niederfallende Salz aus kochendem Wasser um und wäscht es mit Aetherweingeist. Die Zusammensetzung dieses Platinsalzes ist $\text{Є}_{11}H_{11}N,HCl,PtCl_2$.

§. 589. **Nicotin**, $\text{Є}_{10}H_{14}N_2$; $\left.\begin{matrix}\text{Є}_5\overset{'''}{H}_7\\ \text{Є}_5\overset{'''}{H}_7\end{matrix}\right\}N_2$. — Es findet sich in den verschiedenen Tabakssorten (Nicotiana Tabacum, rustica, macrophylla, glutinosa) an Säuren gebunden und wurde 1828 von Posselt und Reimann isolirt. Vorzüglich untersucht wurde es von Henry und Boutron-Charlard (Journ. f. prakt. Chem. 10, 208), Liebig und Gail (Ann. 18, 66), Barral (Journ. f. prakt. Chem. 26, 49; 41, 466), Schlössing (Journ. f. prakt. Chem. 40, 184), v. Planta und Kekulé (Ann. 87, 1) und Stahlschmidt (Ann. 90, 280).

Der Gehalt an Nicotin in trocknen entrippten Blättern ist nach Schlössing: französische Tabake: 3,2 Proc. bis 7,9 Proc.; virginischer Tabak: 6,8 Proc.; Maryland-Tabak: 2,3 Proc.; Havanna: unter 2 Proc. Der Tabaksrauch enthält Nicotin, welches sich beim Rauchen aus langen Pfeifen in der Schwammdose ansammelt (Melsens, Ann. 49, 353). — Zur quantitativen Bestimmung des Nicotins im Tabak (Schlössing, Schiel, Ann. 105, 257) werden 10 Gr. zerschnittener Tabak mit ammoniakhaltigem Aether in einem Apparat ausgezogen, der den durch Erwärmen verdampften und in einer Kühlvorrichtung wieder condensirten Aether immer aufs Neue durch den Tabak treibt; die ätherische Lösung wird dann durch Verdunsten von Aether und Ammoniak befreit und im Rückstand mit titrirter Schwefelsäure der Gehalt an Nicotin ermittelt; 49 Th. concentrirter Schwefelsäure entsprechen 162 Th. Nicotin.

Zur Darstellung des Nicotins wird zerschnittener Tabak mit Wasser ausgekocht, die colirte Flüssigkeit zum Extract verdunstet, noch warm mit dem doppelten Volum Alkohol vermischt und von den beim Stehen sich bildenden Schichten die obere von der unteren fast festen (viel äpfelsaures Calcium enthaltenden) abgegossen; der Weingeist wird abdestillirt, der Rückstand nochmals mit Weingeist ausgezogen und die Lösung verdunstet, darauf mit concentrirter Kalilauge versetzt und mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit gepulverter Oxalsäure vermischt, der zum Syrup zerfliessende Niederschlag mit Aether gewaschen, mit Kali zersetzt, wieder mit Aether geschüttelt, die abgehobene ätherische Lösung erst im Wasserbade destillirt, dann längere Zeit auf 140° im Wasserstoffstrome und endlich auf 180° erhitzt, wo reines Nicotin übergeht. — Der Tabak wird mit Wasser, dem 1 Proc. Schwefelsäure zugesetzt ist, macerirt, die Flüssigkeit nach 24 Stunden abgepresst, zum Syrup verdunstet und mit $^1/_6$ Vol. concentrirter Kalilauge destillirt; das Destillat wird mit Oxalsäure neutralisirt, zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, die Lösung verdunstet und mit Kalilauge und Aether geschüttelt. Die abgehobene ätherische Lösung wird wie vorhin beschrieben ist behandelt.

Das Nicotin ist ein farbloses, durchdringend nach Tabak riechendes und brennend schmeckendes Liquidum, das bei — 10° nicht fest wird, schon bei 100° weisse, unerträglich riechende Dämpfe entwickelt;

bei 146⁰ langsam überdestillirt, bei 240⁰ bis 250⁰ kocht, dabei jedesmal (auch im Kohlensäurestrome) einen geringen Rückstand lässt; das spec. Gew. ist 1,027 bei 15⁰ und 0,9424 bei 101⁰,5. In Wasser, Weingeist und Aether ist es in allen Verhältnissen löslich und an der Luft zieht es mit Begierde Wasser an, vom Terpentinöl bedarf es 40 Th., in fetten Oelen ist es leichter löslich. Die Polarisationsebene lenkt es stark nach links ab. Es wirkt sehr giftig, ein Tropfen reicht schon hin einen Hund zu tödten. — Das Nicotin färbt sich am Lichte dunkler und verharzt an der Luft. Von Salpetersäure wird es mit Heftigkeit angegriffen und in eine dicke, gelbe Masse verwandelt, ohne dass Oxalsäure entsteht; nach vollendeter Einwirkung der Salpetersäure geht bei der Destillation mit Kali eine Base über, die vielleicht Aethylamin ist (Anderson, Ann. 75, 82). In eine mit Chlorgas gefüllte Flasche getropft tritt heftige Einwirkung und Entwickelung von Chlorwasserstoff ein, wobei das Nicotin blutroth wird, sich aber nach einiger Zeit am Lichte entfärbt und in niedriger Temperatur lange Nadeln absetzt. Das salzsaure Nicotin wird von Chlor in eine schön krystallisirte, in Wasser leicht, in Weingeist nicht lösliche Chlorverbindung verwandelt (Geuther und Hofacker, Ann. 108, 55). — Wässrige Nicotinlösung wird von Jodtinctur auch bei starker Verdünnung erst gelblich, dann carmoisinroth gefärbt; beim Vermischen ätherischer Lösungen von Jod und Nicotin wird Wärme frei und nach einiger Zeit scheidet sich Trijodnicotin als Krystallmasse ab. — Die Lösung des Nicotins in warmer, concentrirter Schwefelsäure färbt sich langsam rothbraun und scheidet auf Zusatz von Natron wieder unverändertes Nicotin ab. — Natronhydrat zersetzt beim Erhitzen das Nicotin, es geht bei der Destillation eine anders riechende Flüssigkeit über, die mit Salzsäure und Platinchlorid kein salzsaures Nicotin-Platinchlorid, sondern beim Verdunsten in Weingeist leicht lösliche Krystalle absetzt. — Cyan verwandelt das Nicotin in ein braunes, nicht krystallisirendes und nicht basisches Product. Mit Cyansäure-Aethyläther entsteht eine in schönen Blättern krystallisirende Verbindung.

Das Nicotin reagirt alkalisch, neutralisirt die Säuren vollständig und liefert Salze, deren Lösungen beim Abdampfen leicht Nicotin verlieren und von Jod wie das Nicotin gefärbt werden; in Aether sind sie, mit Ausnahme des essigsauren Salzes, unlöslich. — Nicotin fällt die meisten Metalle aus ihren Lösungen.

Salzsaures Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2, 2HCl$. Wird durch Sättigen des Nicotins mit trocknem Salzsäuregas und Hinstellen des Products in's Vacuum in langen, zerfliesslichen, weissen Fäden erhalten, die sich auch in Weingeist lösen und flüchtiger als Nicotin sind. Die concentrirte Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag, die verdünntere setzt nach einiger Zeit gelbe Säulen, $C_{10}H_{14}N_2, 2(HCl, PtCl_2)$, ab, die sich schwierig in Wasser, nicht in Weingeist lösen.

Wird zu einer Auflösung von Platinchlorür in Salzsäure unter Umrühren allmälig Nicotin getropft, so scheidet sich ein pomeranzengelbes krystallinisches Pulver ab, $C_{10}H_{14}N_2, 4HCl, 2PtCl$, und die davon getrennte Mutterlauge liefert beim Verdunsten rothe Säulen, $C_{10}H_{14}N_2, 2(HCl, PtCl)$. Beide Salze sind nicht in Aether, Weingeist und kaltem Wasser, dagegen in heissem Wasser löslich (Raewsky, Ann. 70, 232).

Wässriges Nicotin fällt aus einer Sublimatlösung einen weissen, krystallinischen Niederschlag, $C_{10}H_{14}N_2, 2\,HgCl$; wird zu einer Lösung des Nicotins in verdünnter Salzsäure so lange concentrirte Sublimatlösung getropft, als sich der Niederschlag noch wieder löst, so setzen sich nach einigen Tagen farblose Krystalle ab: $C_{10}H_{14}N_2, 6\,HgCl$; überschüssige Sublimatlösung bringt in salzsaurem Nicotin einen Niederschlag hervor, der aus heissem Wasser in strahlig gruppirten Nadeln anschiesst: $C_{10}H_{14}N_2, HCl, 8\,HgCl$.

Salpetersaures und schwefelsaures Nicotin krystallisiren nicht oder nur sehr schwierig. — Salpetersaures Silber bildet mit Nicotin die in Säulen krystallisirende Verbindung $2\,C_{10}H_{14}N_2, NAgO_3$, wenn beide in weingeistiger Lösung — Nicotin im Ueberschuss — vermischt und die Lösung verdunstet wird; die ebenfalls in Säulen krystallisirende Verbindung $C_{10}H_{14}N_2, NAgO_3$, wenn die Silberlösung im Ueberschuss genommen wird. — Oxalsaures Nicotin ist krystallinisch und leicht löslich in Wasser.

Das Nicotin verwandelt sich mit den Alkoholjodüren in die Jodüre nicht flüchtiger Ammoniumbasen von der Formel, z. B. für die Aethylverbindung, $\left.\begin{matrix}C_5'''H_7\\ C_5'''H_7\\ (C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2J_2$. Gerhardt (Traité 4, 185) nimmt an, dass sich das Molecül $C_{10}H_{14}N_2$ bei dieser Metamorphose spalte in $2\,C_5H_7N$ und demnach das erwähnte Jodür die Formel $\left.\begin{matrix}C_5'''H_7\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}NJ$ bekäme.

Methylnicotin (Stahlschmidt). — Das Jodür $\left.\begin{matrix}(C_5'''H_7)_2\\ (C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2J_2$ setzt sich beim Vermischen des Nicotins mit überschüssigem Jodmethyl krystallinisch ab und wird durch Waschen mit Weingeist und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die Lösung scheidet mit Silberoxyd Jodsilber ab und giebt beim Verdunsten einen dunkeln, nicht krystallinischen, geruchlosen Rückstand, wahrscheinlich Methylnicotinoxydhydrat. Dieses besitzt stark basische Eigenschaften und bildet schwierig krystallisirende Salze. — Platinchlorid fällt die salzsaure Lösung und der in heissem Wasser gelöste Niederschlag setzt ein krystallinisches Pulver ab: $(C_5H_7)_2(CH_5)_2N_2Cl_2, 2\,PtCl_2$.

Aethylnicotin (v. Planta und Kekulé). — Nicotin wird mit überschüssigem Jodäthyl eine Stunde im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erwärmt u. s. w. (vergl. Methylnicotin).

Die wässrige Lösung des Aethylnicotinoxydhydrats ist geruchlos, stark alkalisch, scheidet beim Erwärmen ein rothbraunes Oel ab und liefert bei der Destillation oder beim Stehen an der Luft oder Verdampfen im Vacuum nach faulen Fischen riechendes, braunes Oel und eine tief rothe alkalisch reagirende Flüssigkeit. Die Salze des Aethylnicotins sind leicht löslich.

Das Aethylnicotinjodür, $(C_5H_7)_2(C_2H_5)_2N_2J_2$, krystallisirt in farblosen Säulen, löst sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist und Aether, wird durch kalte Kalilauge nicht verändert, schmilzt beim Erhitzen und liefert bei der Destillation Nicotin und Jodäthyl. — Platinchlorid fällt aus der Lösung des Aethylnicotinchlorürs gelbe Flocken, die aus heissem Wasser in orangerothen Säulen krystallisiren, $(C_5H_7)_2(C_2H_5)_2N_2Cl_2, 2\,PtCl_2$.

Amylnicotin (Stahlschmidt). — Das Jodür wird durch Erhitzen des Nicotins mit Jodamyl gewonnen und durch Silberoxyd daraus Jodsilber ab-

geschieden. Die wässrige Lösung giebt bei der Neutralisation mit Säuren nicht krystallisirende Salze des Amylnicotins und nach der Sättigung mit Salzsäure mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag: $(€_5H_7)_2(€_5H_{11})_2N_2Cl_2,2PtCl_2$.

Eine Verbindung $\left.\begin{matrix}€_5H_7\\€_5H_7\end{matrix}\right\}N_2,2€_7H_5\Theta Cl$ bildet sich unter starker Erhitzung als zähe Masse beim Vermischen von Nicotin mit Chlorbenzoyl; wird aber die Lösung des Nicotins in wasserfreiem Aether mit Chlorbenzoyl vermischt, so krystallisirt die anfangs zähe Schicht unter dem Aether nach einigen Stunden in weissen, wawellitähnlichen Kugeln, die an feuchter Luft zum Syrup zerfliessen. Das Chlor lässt sich in der Verbindung unmittelbar mit salpetersaurem Silber fällen (Will, Ann. 118, 206).

Nicotianin, $€_{23}H_{32}N_2\Theta_3$(?). — Es wurde 1823 von Hermbstädt (Schweigg. Journ. 31, 442) bei der Destillation der Tabaksblätter mit Wasser erhalten, dann von Posselt und Reimann (Berz. Jahresb. 1831, 193), Landerer (Buchner's Repert. 53, 205) und Barral (Compt. rend. 21, 1376) untersucht. — Das über trockne Tabaksblätter destillirte Wasser scheidet beim Stehen weisse, blättrige Krystalle des Nicotianins ab, die wie Tabaksdampf und Hollunderblüthen riechen, dem Tabaksdampf ähnlich schmecken, in geringer Menge nicht giftig auf den Organismus wirken, in Weingeist und Aether löslich sind, schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig verdampfen, beim Erwärmen schmelzen und sich verflüchtigen, neutral reagiren, sich in verdünnten Säuren nicht merklich lösen und bei der Destillation mit Kalilauge Nicotin liefern.

§. 590. Coniin, $€_8H_{15}N$, $\left.\begin{matrix}€_8\overset{\prime\prime}{H}_{14}\\H\end{matrix}\right\}N$. — Es findet sich in allen Theilen des Schierlings (Conium maculatum). — Es wurde 1827 von Giseke entdeckt, von Geiger (Berz. Jahresber. 1831, 220) zuerst rein dargestellt und vorzüglich von Ortigosa (Ann. 42, 313), Blyth (Ann. 70, 73) und von Planta und Kekulé (Ann. 89, 129) genauer untersucht. — Die zerquetschten Samen werden mit Natronlauge destillirt, so lange das Uebergehende noch alkalisch reagirt; das Destillat wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, zum Syrup verdunstet, mit Aetherweingeist ausgezogen, der wieder zum Syrup verdunstete Auszug mit concentrirter Natronlauge destillirt, das übergehende Nicotin mit Kalihydrat entwässert und im Vacuum rectificirt. — Häufig ist das Coniin mit Methylconiin gemengt. — Das Coniin ist ein wasserhelles, öliges Liquidum, das durchdringend, widrig nach Tabak und Schierling riecht, sehr scharf schmeckt und äusserst giftig wirkt; das spec. Gew. ist 0,88 bis 0,89; es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum ohne Rückstand zu lassen, wird bei der Destillation in geringem Grade zersetzt und besitzt nach verschiedenen Angaben einen zwischen 168° und 212° liegenden Siedepunkt. Das Coniin kann in niedriger Temperatur ein gleiches Volum Wasser aufnehmen und wird dadurch dünnflüssig, löst sich aber nur wenig in Wasser und zwar in der Kälte mehr als in der Wärme, so dass eine in der Kälte gesättigte Lösung sich in der Wärme trübt; in Weingeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen ist es leicht löslich. — Das Coniin färbt sich an der Luft dunkler und verharzt, scheidet aus Silberlösung metallisches Silber ab und entwickelt bei der Oxydation mit Salpetersäure, mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oder beim Verdunsten der Lösungen seiner

Platin- und Quecksilbersalze Buttersäure. — Chlor wird vom Coniin unter Entwickelung von Wärme und weissen Nebeln aufgenommen und verwandelt sich bei anhaltendem Einleiten in weisse Krystalle, die sehr flüchtig sind, sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether lösen und aus letzterem wieder krystallisiren. Mit Brom gesteht das (reine) Coniin sogleich zu einer aus Nadeln bestehenden Krystallmasse, oder verwandelt sich in eine nicht krystallinische, beim Abdampfen im Vacuum dunkelroth werdende Masse, die mit heissem Wasser und Thierkohle behandelt eine im Vacuum farblose Nadeln absetzende Lösung liefert; diese Nadeln sind leicht in Wasser und Weingeist, weniger in Aether löslich, verändern sich nicht an der Luft und schmelzen bei etwa 100° unter geringer Entwickelung von Coniindämpfen. Jodtinctur bringt in weingeistiger Coniinlösung einen dunkelbraunen Niederschlag hervor, der sich wieder zur farblosen Flüssigkeit löst; wird die nur mit so viel Jodtinctur vermischte Lösung, dass keine Färbung eingetreten ist, im Vacuum verdunstet, so bleiben eine bräunliche Mutterlauge und in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche Krystalle (Blyth).

Das Coniin reagirt stark alkalisch, fällt viele Metalloxyde aus ihrer Lösung, bildet mit den Säuren in Wasser und Weingeist lösliche, meist nicht krystallisirbare Salze, die sich häufig schon beim Eindampfen ihrer Lösung unter Verflüchtigung von Coniin zersetzen.

Salzsaures Coniin, $\mathrm{C_8H_{15}N,HCl}$. Farblose, zu Sternen vereinigte lange Nadeln, die luftbeständig sind und deren Lösung sich beim Eindampfen in der Wärme färbt. Die weingeistige mit weingeistigem Platinchlorid vermischte Lösung setzt beim Verdunsten im Vacuum tief rothe Säulen — $\mathrm{C_8H_{15}N,HCl,PtCl_2}$ — ab, die etwas über 100° unter Entwickelung von Coniin schmelzen und sich in Wasser, Weingeist und Aether lösen. Das Salz entwickelt bei anhaltendem Kochen mit Platinchlorid Kohlensäure, den Geruch nach Buttersäure und einer fettigen Materie, wenig eines beim Erkalten theilweise erstarrenden Oeles und Platin wird reducirt; nach vierwöchentlichem Kochen bleibt beim Verdunsten ein schwarzer Rückstand, der an kochendes Wasser Platinsalmiak, purpurfarbene Säulen und weisse Nadeln abgiebt (Blyth).

Salpetersaures Coniin bleibt beim Verdunsten seiner Lösung in gelinder Wärme als extractartige, mit Krystallen vermischte Masse.

Schwefelsaures Coniin ist eine gummige mit Spuren von Krystallen gemengte Masse.

Weingeistige Sublimatlösung bringt in weingeistiger Coniinlösung einen Niederschlag, $\mathrm{C_8H_{15}N,4HgCl}$, hervor, der sich beim Umrühren zu einer zähen, blassgelben Masse vereinigt und an der Luft allmälig erhärtet.

Das Coniin ist eine Imidbasis.

Die bei Einwirkung der Alkoholjodüre sich bildenden Nitrilbasen und Ammoniumbasen sind von v. Planta und Kekulé (l. c.) untersucht.

Methylconiin, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_8H_{14}}\\ \mathrm{CH_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$. — Es macht einen häufigen Bestandtheil des käuflichen Coniins aus und geht bei der Destillation des Methyl-Aethylconiinammoniumoxydhydrats über. — Farbloses, wie Coniin riechendes Oel, leichter als Wasser.

Aethylconiin, $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$. — Das Coniin wird mit Jodäthyl eine halbe Stunde auf 100° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt und das sich bildende Jodür durch Destillation mit Natronlauge zersetzt. — Stark lichtbrechendes, farbloses Oel, wie Coniin riechend, leichter als Wasser und beim Destilliren keinen constanten Siedepunkt zeigend. Es löst sich wenig in Wasser und die Lösung trübt sich beim Erwärmen. Die Salze krystallisiren nicht beim Verdunsten. — Salzsaures Aethylconiin ist ein zerfliesslicher Krystallbrei, der beim Stehen des Coniins neben starker Salzsäure im Vacuum sich bildet. Beim Verdunsten seiner weingeistigen Lösung mit Platinchlorid über Schwefelsäure scheidet sich die Verbindung:

$$C_8H_{14}(C_2H_5)N, HCl, PtCl_2$$

als gelbes, in Wasser und Weingeist leicht, in Aether nicht lösliches Krystallpulver ab.

Methyl-Aethylconiin. — Das Jodür $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}NJ$, bei Einwirkung des Jodäthyls auf Methylconiin sich bildend, besteht nach dem Waschen mit Aetherweingeist und Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist aus Nadeln, schmilzt beim Erhitzen und zerlegt sich in Methylconiin und Jodäthyl. Von Kalilauge wird es nicht zersetzt, Silberoxyd scheidet aus der wässrigen Lösung Jodsilber ab und die davon getrennte, geruchlose Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten eine farblose, zerfliessliche Masse (die durch Kohlensäureaufnahme theilweisse krystallinisch geworden ist), aus Methyl-Aethylconiinammoniumoxydhydrat bestehend. Bei der Destillation zerlegt es sich in Wasser, Elayl und Methylconiin. Mit Säuren bildet es krystallisirbare zerfliessliche Salze. — Beim Vermischen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid scheidet sich ein gelbes Krystallpulver oder grössere Oktaeder, $C_{11}H_{22}NCl, PtCl_2$, ab, die nicht in Weingeist und Aether, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind.

Biäthylconiin. — Das aus Aethylconiin und Jodäthyl dargegestellte Jodür besteht aus in Wasser und Weingeist löslichen Krystallen; Silberoxyd scheidet aus ihnen Jodsilber ab und die das Oxydhydrat enthaltende Lösung ist geruchlos, reagirt alkalisch und schmeckt bitter. — Die salzsaure Lösung wird nicht von Platinchlorid gefällt, beim Verdunsten scheidet sich die Verbindung $C_{12}H_{24}NCl, PtCl_2$ krystallinisch ab.

§. 591. Conydrin, $C_8H_{17}NO$ (Wertheim, Ann. 100, 328). — Es findet sich neben Coniin in den Blüthen und dem reifen Samen von Conium maculatum. — Der mit heissem schwefelsäurehaltigem Wasser bereitete Auszug wird nach der Uebersättigung mit Natronlauge destillirt, das Destillat nach dem Sättigen mit Schwefelsäure zum Syrup verdunstet, mit absolutem Weingeist ausgezogen und der wieder verdunstete Auszug mit Kalilauge und Aether vermischt; die ätherische Lösung wird zuerst aus dem Wasserbade und nach Verjagung des Aethers bei sehr langsam gesteigerter Temperatur im Wasserstoffstrom destillirt, wo zuerst Coniin übergeht und bei 150° oder höherer Temperatur Krystallblätter von Conydrin sich im Retortenhalse absetzen. Diese werden nach Abkühlen mittelst einer Kältemischung durch Abpressen von Coniin gereinigt und wiederholt aus Aether umkrystallisirt. — Perlglänzende, irisirende Krystallblätter, die schwach, in der Wärme stärker dem Co-

niin ähnlich riechen, weniger giftig als Coniin wirken, sich ziemlich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, bei geringem Erwärmen schmelzen und schon unter 100° sublimiren. Es reagirt stark alkalisch. — Mit Salzsäure bildet es keine krystallisirende Verbindung; die mit Platinchlorid vermischte weingeistige Lösung der salzsauren Verbindung liefert beim Verdunsten im Vacuum und an der Luft lange, rothe Krystalltafeln: $C_8H_{17}NO, HCl, PtCl_2$.

Beim $1\,{}^1/_2$stündigen Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid auf 200° im zugeschmolzenen Rohr zerfällt das Conydrin in Coniin und Wasser:

$$C_8H_{17}NO = C_8H_{15}N + H_2O.$$

§. 592. Spartein, $C_8H_{13}N$ oder $C_{15}H_{26}N_2$. — Von Stenhouse (Ann. 78, 15) in Spartium Scoparium entdeckt. — Die zerkleinerte Pflanze wird 6 bis 8 Stunden mit Wasser ausgekocht, der Auszug auf ein Zehntel verdunstet, nach 24 Stunden die Chlorophyll und Scoparin enthaltende Gallerte abgepresst, diese wieder in heissem, salzsäurehaltigem Wasser gelöst und nach dem Erstarren zur Gallerte abgepresst, die abgepresste saure Flüssigkeit eingedampft und mit überschüssiger Soda destillirt; das mit Kochsalz versetzte Destillat liefert bei der Destillation zuerst Ammoniak, dann Spartein als schweres Oel, welches mit Chlorcalcium getrocknet und im Kohlensäurestrome rectificirt wird. — Das Spartein ist ein farbloses, dickflüssiges Oel, schwerer als Wasser, schwach nach Anilin riechend, bitter schmeckend und stark narkotisch wirkend; es siedet bei 288° und löst sich wenig in Wasser. — An der Luft färbt es sich langsam braun; mit Brom bildet es ein braunes Harz; beim Kochen mit rauchender Salpetersäure zersetzt es sich langsam, Wasser scheidet braune Flocken ab und die abfiltrirte Flüssigkeit liefert mit Chlorkalk Chlorpikrin, mit Kali destillirt eine flüchtige Base; beim Kochen mit überschüssiger Salzsäure wird es zersetzt. — Es reagirt stark alkalisch.

Salzsaures und salpetersaures Spartein krystallisiren nicht. — Platinchlorid bringt in der Lösung des salzsauren Sparteins einen gelben Niederschlag, $C_8H_{13}N, HCl, PtCl_2 + H_2O$, hervor, der aus der Lösung in heisser Salzsäure beim Erkalten krystallisirt und sich beim Kochen mit Wasser oder Weingeist zersetzt. — Sublimat fällt aus der Lösung des salzsauren Sparteins $C_8H_{13}N, HCl, HgCl$, welche Verbindung aus heisser Salzsäure in glänzenden Krystallen anschiesst und sich kaum in Wasser und Weingeist löst. — Pikrinsaures Spartein, $C_8H_{13}N, C_6H_3(NO_2)_3O$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, welcher aus kochendem Alkohol in langen Nadeln anschiesst.

§. 593. Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3 \left(\left.\begin{matrix} C_{12}H_9'O_3 \\ C_5H_{10}'' \end{matrix}\right\} N\right)$. — Es findet sich im schwarzen und langen Pfeffer (Piper nigrum und P. longum) und im schwarzen Pfeffer von Westafrika (Cubeba Clusii, Piper caudatum) und wurde 1819 von Oerstedt (Schweigg. Journ. 29, 80) entdeckt. Es wurde vorzüglich untersucht von Wertheim (Ann. 70, 58), Anderson (Ann. 75, 82; 84, 345), Cahours (Ann. 84, 342), welche das Auftreten von Piperidin beim Erhitzen mit Alkalien bemerkten und das Piperidin untersuchten, v. Babo und Keller (Journ. f. prakt. Chem. 72, 53) und Strecker (Ann. 105, 317; 118, 280), welche die Zerlegung des Piperins in Piperinsäure und Piperidin beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung entdeckten. — Grob gepulverter Pfeffer wird nach

dem Waschen mit kaltem Wasser wiederholt mit Weingeist digerirt, der beim Abdestilliren des Weingeistes bleibende Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen und in Weingeist unter Zusatz von Kalkhydrat (ein Sechzehntel vom angewandten Pfeffer) gelöst. Das Filtrat liefert nach der Concentration Piperin, welches durch Zerreiben, Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird.

Das Piperin krystallisirt in farblosen, glasglänzenden Prismen, ist fast geschmacklos, schmeckt aber in weingeistiger Lösung scharf pfefferartig, löst sich sehr wenig in heissem Wasser, ziemlich leicht in Weingeist und Aether, namentlich in der Wärme, die Lösung ist optisch unwirksam und reagirt nicht alkalisch; es schmilzt etwas über 100°, erstarrt wieder zu einem blassgelben, durchsichtigen Harz und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Das Piperin löst sich nicht merklich in verdünnten Mineralsäuren. — Salzsaures Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3,HCl$. Piperin absorbirt trocknes Salzsäuregas und bildet diese Verbindung, wenn es zuletzt bis zum Schmelzen darin erhitzt wird. Sie erstarrt beim Erkalten krystallinisch, zerlegt sich mit Wasser in Salzsäure und Piperin und löst sich in Weingeist. — Aus der mit Salzsäure und Sublimat vermischten weingeistigen Lösung des Piperins setzen sich gelbe, glänzende Krystalle, $2C_{17}H_{19}NO_3,HCl,2HgCl$, ab, die nicht in Wasser, leicht in heissem Weingeist löslich sind. — Die mit Platinchlorid und rauchender Salzsäure vermischte weingeistige Lösung scheidet grosse, morgenrothe Krystalle, $2C_{17}H_{19}NO_3,HCl,PtCl_2$, ab, welche in Weingeist aber kaum in Wasser löslich sind und von letzterem zersetzt werden.

Der elektrische Strom zersetzt das in angesäuertem Wasser gelöste Piperin mit Heftigkeit; Brom verwandelt es in ein nicht krystallinisches Product; concentrirte Schwefelsäure färbt es blutroth, auf Wasserzusatz verschwindet die Farbe; bei Behandlung mit salpetriger Säure und Destillation des Products mit Kalilauge entsteht ein nadelförmiges Sublimat, das leicht löslich in Weingeist und Aether ist, in heissem Wasser schmilzt und mit Kali erhitzt eine Säure bildet, die wie Salicylsäure auf Eisenchlorid reagirt; Salpetersäure verwandelt es unter heftiger Einwirkung in ein dunkles Harz, das sich beim Erhitzen theilweise löst, mit Kalilauge blutroth färbt und beim Erhitzen mit demselben Piperidin übergehen lässt.

Beim Erhitzen mit Natronkalk liefert das Piperin Piperidin und beim Kochen mit weingeistigem Kali zerlegt es sich in Piperidin und piperinsaures Kalium:

$$C_{17}H_{19}NO_3 + KHO = \underset{\text{Piperidin.}}{C_5H_{11}N} + \underset{\text{Piperinsaures Kalium.}}{C_{12}H_9KO_4}.$$

Piperidin, $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_5H_{10}}\\ H\end{matrix}\right\}N$ (Wertheim, Anderson, Cahours, v. Babo und Keller; l. c. Nach Wertheim's Analysen ist das Piperidin $C_6H_{13}N$; Gerhardt, Traité 4, 98). — Das Gemenge von 1 Th. Piperin und $2^1/_2$ bis 3 Th. Natronkalk wird der trocknen Destillation unterworfen und aus dem mit Kalihydrat entwässerten Destillat das bei 106° Siedende abgeschieden. — 1 Th. Piperin wird mit 3 Th. Kalihydrat und 16 bis 20 Th. absolutem Weingeist 12 Stunden — bis eine Probe nicht mehr von Wasser gefällt wird — gekocht, das sich in Krystallblättchen abscheidende piperinsaure Kalium von der Mutterlauge getrennt und diese destillirt, wobei das Piperidin übergeht.

Das Piperidin ist eine klare, farblose, nach Pfeffer und Ammoniak riechende und ätzend schmeckende Flüssigkeit, die bei 106° siedet und sich in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen löst. Es reagirt stark alkalisch, bildet mit den Säuren gut krystallisirende Salze, wird durch Chlorkalk nicht violett gefärbt, giebt mit Chlor und Brom ölige, nicht mehr basische Producte und mit salpetriger Säure eine schwere, gewürzhaft riechende Flüssigkeit.

Salzsaures Piperidin, $C_5H_{11}N,HCl$. Lange, farblose Säulen, die in gelinder Wärme verdampfen und sich leicht in Wasser und Weingeist lösen. Mit Platinchlorid bildet es orangefarbene Nadeln, $C_5H_{11}N,HCl,PtCl_2$, welche sich leicht in Wasser, weniger in Weingeist lösen. — Salpetersaures Piperidin, $C_5H_{11}N,NHO_3$, besteht aus kleinen, leicht löslichen Nadeln. — Schwefelsaures Piperidin, $2C_5H_{11}N,SH_2O_4$, schiesst in zerfliesslichen Krystallen an. — Oxalsaures Piperidin, $2C_5H_{11}N,C_2H_2O_4$, krystallisirt in feinen Nadeln.

Beim Kochen des Piperidins mit Platinchlorür bildet sich ein gelbes, in viel kochendem Wasser lösliches Pulver, $C_{10}H_{22}N_2Pt_2Cl_2$.

Das Piperidin ist eine Imidbasis und verwandelt sich beim Erwärmen mit den Alkoholjodüren in die Jodüre der Nitrilbasen (Cahours).

Methylpiperidin, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\CH_3\end{matrix}\right\}N$. — Das Jodür entsteht unter starker Wärmeentwickelung beim Eintropfen von Jodmethyl in Piperidin und liefert bei Destillation mit Kali das Methylpiperidin. — Farbloses, gewürzhaft riechendes Oel, das bei 118° siedet und sich in Wasser löst. — Das salzsaure Methylpiperidin, $C_6H_{13}N,HCl$, krystallisirt in Nadeln und giebt mit Platinchlorid orangefarbene Nadeln oder Tafeln, $C_6H_{13}N,HCl,PtCl_2$.

Aethylpiperidin, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$ (vergl. Methylpiperidin). — Bei 128° siedendes Oel, das sich weniger in Wasser löst, als das Piperidin. — Salzsaures Aethylpiperidin, $C_7H_{15}N,HCl$, schiesst in stark glänzenden Nadeln an und bildet mit Platinchlorid eine in orangefarbenen Säulen anschiessende Verbindung, $C_7H_{15}N,HCl,PtCl_2$.

Amylpiperidin, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$. — Das Jodür entsteht bei mehrtägigem Erhitzen des Piperidins mit Jodamyl im Wasserbade. — Das Amylpiperidin ist ein bei 186° siedendes Oel, das sich schwieriger als die beiden vorhergehenden Verbindungen in Wasser löst. — Platinchlorid scheidet aus der warmen salzsauren Lösung Oeltropfen ab, die nach einigen Stunden krystallinisch erstarren und aus Weingeist in orangerothen Säulen, $C_{10}H_{21}N,HCl,PtCl_2$, krystallisiren.

Bimethylpiperidin. — Das Jodür, $C_5H_{10}(CH_3)_2J$, wird durch Erhitzen des Methylpiperidins mit Jodmethyl im Wasserbade gewonnen und schiesst in schönen Krystallen an, die beim Erhitzen verdampfen.

Biäthylpiperidin. — Das aus Aethylpiperidin und Jodäthyl durch Erhitzen auf 100° dargestellte, nicht krystallisirende Jodür scheidet in Berührung mit Wasser und Silberoxyd Jodsilber ab und die Lösung liefert beim Verdunsten im Vacuum zerfliessliche, bitter schmeckende Krystalle, wahrscheinlich $C_5H_{11}(C_2H_5)_2NO$. — Die salz-

saure Verbindung bildet zerfliessliche Schuppen und giebt mit Platinchlorid kleine orangefarbene Krystalle, $C_9H_{20}NCl,PtCl_2$.

Piperidinharnstoff, $\left.\begin{matrix}CO\\ C_5H_{10}\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$. — Er entsteht aus Cyansäure und Piperidin, oder feuchtem Chlorcyan und Piperidin, oder beim Abdampfen der gemischten Lösungen von schwefelsaurem Piperidin und cyansaurem Kalium und wird dem Rückstande mit starkem Weingeist entzogen, aus dem er in langen, weissen Nadeln anschiesst.

Methylpiperidinharnstoff, $\left.\begin{matrix}CO\\ C_5H_{10}\\ (CH_3)H\end{matrix}\right\}N_2$, ist durch Einleiten von Cyansäure-Methyläther in Piperidin, wobei starke Erhitzung eintritt, und Umkrystallisiren der erstarrten Masse aus kochendem Weingeist in langen, stark glänzenden Nadeln dargestellt. Auf gleiche Weise wird der Aethylpiperidinharnstoff, $C_7H_{16}N_2O$, gewonnen.

Wird in Piperidin vorsichtig Schwefelkohlenstoff getropft, so erstarrt die Masse unter starker Wärmeentwickelung und liefert beim Umkrystallisiren aus Weingeist feine Nadeln:

$$C_{11}H_{22}N_2S_2\left(=\left.\begin{matrix}C_5''H_{10}\\ C_5''H_{10}\\ C''S\end{matrix}\right\}N_2,H_2S\,?\right).$$

Piperidin zerlegt sich mit den Säurechlorüren unter Wärmeentwickelung in salzsaures Piperidin und Verbindungen, die sich vom Piperidin durch Ersetzung 1 At. H durch ein Säureradical ableiten. Mit Benzoylchlorür entsteht $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\ C_7H_5O\end{matrix}\right\}N$, in Weingeist leicht lösliche Säulen, mit Cumylchlorür $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\ C_{10}H_{11}O\end{matrix}\right\}N$, schöne Tafeln (Cahours).

Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$ (v. Babo und Keller; Strecker l. c.). Das durch Kochen des Piperins mit weingeistigem Kali erhaltene piperinsaure Kalium (vergl. Piperidin) wird durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, mit Salzsäure zerlegt und die abgeschiedene Piperinsäure aus Weingeist umkrystallisirt. — Feine, gelbliche Nadeln, im feuchten Zustande schwefelgelbe Gallerte, kaum in Wasser, wenig in Aether und kaltem Weingeist, leicht in kochendem Weingeist löslich, bei 150° schmelzend, bei 200° theilweise unverändert unter Verbreitung des Geruchs nach Cumarin sublimirend. — Die Piperinsäure reagirt kaum sauer und ist einbasisch. — Piperinsaures Ammonium, $C_{12}H_9(NH_4)O_4$. Farblose, atlasglänzende Schuppen, im feuchten Zustande an der Luft durch Ammoniakverlust gelb werdend, bei 100° bis 150° Ammoniak verlierend und bei 180° bis 200° sich zersetzend. — Piperinsaures Kalium, $C_{12}H_9KO_4$. Gelblichweisse, seideglänzende Blättchen, kaum in Aether, wenig in Weingeist und kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser löslich. — Piperinsaures Barium, $C_{12}H_9BaO_4$. Weisser, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, in etwa 5000 Th. kochendem Wasser löslich. — Piperinsaures Silber, $C_{12}H_9AgO_4$. In Wasser und Weingeist unlösliches krystallinisches Pulver.

Piperinsäure-Aethyläther, $C_{12}H_9(C_2H_5)O_4$. — Piperinsaures Kalium wird mit absolutem Weingeist und Jodäthyl längere Zeit gekocht, letzteres dann verdunstet und der mit Wasser vermischte Rückstand mit Aether geschüttelt, welcher beim Verdunsten den Piperinsäureäther hinterlässt. — Farblose, bei 70° bis 72° schmelzende, in höherer Temperatur unter Acroleingeruch sich zersetzende Krystallschuppen.

Wird in schmelzendes Kalihydrat Piperinsäure eingetragen, so bildet sich unter Wasserstoffentwickelung und starkem Aufschäumen Protocatechusäure, Essigsäure, Oxalsäure und eine braune, humusartige Substanz; die wässrige Lösung wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure schwach angesäuert, concentrirt und mit Weingeist wiederholt ausgekocht, der beim Verdunsten des weingeistigen Auszugs bleibende Rückstand in Wasser gelöst, vorsichtig mit Bleizucker versetzt und der zuerst fallende gelbe Niederschlag von dem zuletzt entstehenden weissen getrennt, welcher beim Zerlegen mit Schwefelwasserstoff Protocatechusäure liefert (Strecker, Ann. 118, 280. Vergl. §. 357).

§. 594. Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5$. — Es findet sich als sulfocyansaures Salz im weissen Senfsamen (Sinapis alba) und wurde in demselben schon 1825 von Henry und Garot (Journ. de Pharm. 17, 1; 20, 63) entdeckt, später noch von verschiedenen Chemikern bearbeitet, jedoch erst gründlich untersucht von v. Babo und Hirschbrunn (Ann. 84, 10). — Durch Auspressen vom fetten Oel befreites Senfmehl wird zuerst mit kaltem, dann mit kochendem Weingeist (85 Proc.) ausgezogen, vom Auszug im Kochsalzbade drei Viertel des Weingeistes, oder so viel abdestillirt, dass eine Probe beim Erkalten sich in zwei gleiche Schichten trennt, die untere wässrige Schicht stehen gelassen, so lange noch sulfocyansaures Sinapin anschiesst, das man auf Leinwand sammelt, auspresst, mit Weingeist anfeuchtet, wieder auspresst und aus heissem Weingeist (90 Proc.), dann aus wenig kochendem Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt; die Mutterlaugen liefern auf Zusatz einer weingeistigen Lösung von sulfocyansaurem Kalium noch mehr der Verbindung.

Das Sinapin ist wegen der Leichtigkeit, mit welcher es sich in Sinkalin und Sinapinsäure zersetzt:

$$C_{16}H_{23}NO_5 + H_2O = \underset{\text{Sinapinsäure.}}{C_{11}H_{12}O_5} + \underset{\text{Sinkalin.}}{C_5H_{13}NO}$$

noch nicht isolirt worden.

Wird die wässrige Lösung des sauren schwefelsauren Sinapins mit so viel Barytwasser versetzt, dass die Flüssigkeit gelb wird und dann ein dem verbrauchten gleiches Volum Barytwasser hinzugefügt, so enthält die vom schwefelsauren Barium filtrirte gelbe Flüssigkeit Sinapin in Auflösung, welches weder durch Weingeist gefällt, noch von Aether ausgezogen wird; die Lösung reagirt alkalisch, fällt aus den Lösungen vieler Metallsalze die Oxydhydrate, färbt sich beim Abdampfen braun und lässt einen nicht krystallinischen Rückstand.

Sulfocyansaures Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5, CNHS$. Kleine, büschelförmig vereinigte, farblose Nadeln, wenig in kaltem Wasser und Weingeist, leichter in den heissen Flüssigkeiten, kaum in Aether löslich, bei 130° schmelzend und in höherer Temperatur sich zersetzend.

Verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure entwickeln Sulfocyansäure; Alkalien lösen es mit gelber Farbe, Säuren fällen wieder sulfocyansaures Sinapin,

nach dem Kochen jedoch Sinapinsäure; die gelbe Färbung wird auch durch kohlensaure Alkalimetalle, alkalische Erden, Bleioxyd und basisch essigsaures Blei hervorgebracht; salpetersaures Silber fällt sulfocyansaures Silber, auf Zusatz von überschüssigem Silbersalz wird Silber reducirt. — Es soll zwei Modificationen des sulfocyansauren Sinapins geben, von welchen die eine, welche zuerst aus dem weingeistigen Auszug des Senfsamens krystallisirt, Eisenchlorid erst beim Erwärmen röthet, die andere, welche sich beim Verdunsten der Mutterlauge abscheidet oder daraus durch sulfocyansaures Kalium gefällt wird, diese rothe Färbung sogleich hervorbringt.

Schwefelsaures Sinapin. Saures, $\text{C}_{16}H_{23}N\text{O}_5, \text{S}H_2\text{O}_4 + 2H_2\text{O}$. Aus der heissen, weingeistigen, mit etwas Schwefelsäure vermischten Lösung des sulfocyansauren Sinapins scheidet sich dieses Salz beim Erkalten in Blättchen ab, die aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt werden; es ist leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol, kaum in Aether. — Das neutrale Salz entsteht aus dem vorhergehenden durch Zusatz der hinreichenden Menge Baryt und bleibt beim Verdunsten des Filtrats als leicht lösliche, farblose, krystallinische Masse. — Salpetersaures und salzsaures Sinapin entstehen bei Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit Chlorbarium oder salpetersaurem Barium und bilden farblose, leicht lösliche Nadeln. Die Lösung des salzsauren Sinapins giebt mit Platinchlorid einen harzigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Abscheidung von Flocken bräunt.

Sinkalin, $\text{C}_5H_{13}N\text{O}$. — Sulfocyansaures Sinapin wird mit überschüssigem Barytwasser gekocht, die vom abgeschiedenen sinapinsauren Barium filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach übersättigt, mit Kupfervitriol und Eisenvitriol gefällt, der Niederschlag von sulfocyansaurem Kupfer auf einem Filter gesammelt, das Filtrat mit Barytwasser gefällt, nach mehrmaliger Filtration das Barium mit Kohlensäure entfernt und im Wasserbade verdunstet; es bleibt kohlensaures Sinkalin, aus dem mit Salzsäure, Digestion mit Silberoxyd und Verdunsten des Filtrats im Wasserbade reines Sinkalin gewonnen wird. — Farblose, zerfliessliche Krystallmasse, die beim Erhitzen unter Entwickelung von Methylamingeruch verkohlt, an der Luft Kohlensäure anzieht, dessen Lösung aus den Metallsalzen die Oxydhydrate abscheidet, im Ueberschuss zugesetzt Thonerdehydrat und Chromoxydhydrat wieder auflöst und auch Schwefel löst, worauf Säuren aus der Lösung Schwefelmilch fällen und Schwefelwasserstoff entwickeln.

Salzsaures, salpetersaures und kohlensaures Sinkalin sind zerfliessliche Salze; die mit Platinchlorid vermischte salzsaure Lösung setzt beim Verdunsten orangefarbene Säulen oder Tafeln, $\text{C}_5H_{13}N\text{O}, HCl, PtCl_2$, ab.

Sinapinsäure, $\text{C}_{11}H_{12}\text{O}_5$. — Wird aus dem bei Darstellung des Sinkalins (siehe dieses) gewonnenen sinapinsauren Barium abgeschieden, oder durch Kochen des sulfocyansauren Sinapins mit Kalilauge, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren des Niederschlags aus kochendem verdünntem Weingeist dargestellt. — Die Sinapinsäure krystallisirt in kleinen Prismen, schmilzt zwischen 150° bis 200° und erstarrt wieder krystallinisch, liefert bei dem Erhitzen über den Schmelzpunkt ein farbloses Oel und lässt einen braunen, in höherer Temperatur verkohlenden Rückstand, löst sich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in den heissen Flüssigkeiten, nicht in Aether, färbt sich mit Chlorwasser roth ohne sich zu lösen, löst sich in Salpetersäure mit rother, dann gelber Farbe, wobei Oxalsäure und eine Nitroverbindung zu entstehen scheinen.

Die Sinapinsäure ist zweibasisch. Mit den Alkalimetallen bildet sie leicht, mit den übrigen Metallen schwer lösliche Salze; die sinapinsauren Salze färben sich an der Luft rasch braun.

Sinapinsaures Kalium fällt aus der wässrigen Lösung auf Zusatz von absolutem Weingeist in irisirenden Blättchen. — Sinapinsaures Barium, $C_{11}H_{10}Ba_2O_5$, scheidet sich beim Kochen des Sinapins mit überschüssigem Barytwasser ab.

Harmalaalkaloide.

§. 595. In dem Samen der südrussischen Steppenpflanze, Peganum harmala, fand Goebel (Ann. 38, 363) ein zum Rothfärben anwendbares Alkaloid; Fritzsche (Ann. 64, 360; 88, 327; 92, 330. Journ. f. prakt. Chem. 41, 31; 42, 275; 43, 144; 44, 370; 48, 175; 60, 359 und 414) zeigte darauf, dass in demselben zwei Alkaloide vorkommen, das Harmalin, $C_{13}H_{14}N_2O$, und Harmin, $C_{13}H_{12}N_2O$, deren Gesammtmenge etwa 4 Proc. des Samens beträgt und von welchen das Harmin ungefähr ein Drittel ausmacht. — In der Zusammensetzung unterscheiden sie sich nur durch Wasserstoff und das Harmalin kann durch oxydirende Substanzen in das Harmin übergeführt werden.

Man extrahirt die gepulverten Samen mit Wasser, welches mit Essigsäure oder Schwefelsäure angesäuert ist, fällt aus dem Auszug beide Alkaloide durch Zusatz von Kochsalz, wäscht den Niederschlag mit concentrirter Kochsalzlösung, löst ihn in Wasser, entfärbt mit Thierkohle, erwärmt auf 50° bis 60° und fällt durch allmälig zugesetztes Ammoniak, welches zuerst das Harmin in Nadeln und aus der abfiltrirten Flüssigkeit darauf das Harmalin in Blättchen abscheidet.

Harmalin, $C_{13}H_{14}N_2O$. — Es wird zur Reinigung mit so viel Essigsäure übergossen, dass ein Theil ungelöst bleibt, die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser mit Kochsalz vermischt, der Niederschlag mit Kochsalzlösung gewaschen, in warmem Wasser gelöst; die Lösung mit Thierkohle entfärbt und endlich noch heiss mit verdünntem Kali reines Harmalin gefällt. — Aus Weingeist krystallisirt das Harmalin in farblosen Rhombenoktaedern, löst sich wenig in Wasser, Aether und kaltem Weingeist, reichlich in heissem Weingeist und etwas in den flüchtigen Oelen; es schmilzt beim Erhitzen, verbreitet weisse Dämpfe und giebt im Röhrchen ein weisses Sublimat.

Saures chromsaures Harmalin liefert bei 120° Harmin; beim Erwärmen des salpetersauren Harmalins mit Weingeist und Salzsäure entsteht salzsaures Harmin.

Die Salze des Harmalins sind gelb und meistens leicht löslich.

Salzsaures Harmalin, $C_{13}H_{14}N_2O, HCl + 2H_2O$. Lange, gelbe Nadeln, ziemlich löslich in Wasser und Alkohol; Kochsalz fällt es aus der wässrigen Lösung. — Platinchlorid bringt in der verdünnten Lösung einen gelben, krystallinischen Niederschlag hervor: $C_{13}H_{14}N_2O, HCl, PtCl_2$. — Salpetersaures Harmalin. In kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. — Schwefelsaures Harmalin bleibt beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure als strahlig krystallinische Masse. — Chromsaures Harmalin. Neutrales. Essigsaures Harmalin bringt in einer Lösung des neutralen chromsauren Kaliums zuerst einen Niederschlag von Harmalin hervor und die abfiltrirte Flüssigkeit setzt nach dem Vermischen mit mehr essigsaurem Harmalin nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag von chromsaurem Harmalin ab. — Saures. Saures chromsaures Kalium scheidet aus einer sauren Harmalinlösung ölige Tropfen ab, die sich bald in büschelförmige Krystalle umwandeln.

Nitroharmalin, $C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O$. — 1 Th. Harmalin wird in 2 Th. Wasser vertheilt, Essigsäure bis zur Lösung zugefügt, die Lösung in

einem feinen Strahl in 24 Th. kochende Salpetersäure von 1,12 spec. Gew. gegossen, die Flüssigkeit erkältet, das Nitroharmalin mit Kali gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen in verdünnter Essigsäure gelöst und aus dem Filtrat durch Zusatz von Kochsalz salzsaures Nitroharmalin abgeschieden; dieses wird wieder in Wasser gelöst und mit Kali zersetzt.

Das Nitroharmalin krystallisirt aus Alkohol in orangefarbenen Prismen oder Oktaedern, löst sich wenig in kaltem Wasser und in Aether, mehr in heissem Wasser, den flüchtigen Oelen und Alkohol, schmilzt bei 120° zu einer braunen, harzigen Masse, wird von Salpetersäure in Nitroharmin verwandelt, treibt aus Salmiaklösung beim Kochen nur langsam Ammoniak aus und bildet gelb gefärbte Salze.

Salzsaures Nitroharmalin, $Є_{13}H_{13}(NΘ_2)N_2Θ, HCl + 2H_2Θ$. Schwach gelblich gefärbte Nadeln, die aus wässriger Lösung durch Kochsalz und Salzsäure gefällt werden. — Platinchlorid fällt aus der Lösung einen hellgelben, krystallinisch werdenden Niederschlag: $Є_{13}H_{13}(NΘ_2)N_2Θ, HCl, PtCl_2$. — Salpetersaures Nitroharmalin. Gelbe, in Wasser wenig lösliche Nadeln. — Schwefelsaures Nitroharmalin. Neutrales. Ueberschüssiges Nitroharmalin mit verdünnter Schwefelsäure digerirt liefert eine Lösung, aus der sich beim freiwilligen Verdunsten Krystalle absetzen. — Saures:

$$Є_{13}H_{13}(NΘ_2)N_2Θ, SH_2Θ_4.$$

Die Lösung des Nitroharmalins in concentrirter Schwefelsäure scheidet beim Eingiessen in Wasser das Salz als hellgelbes, in kaltem Wasser schwer lösliches Krystallpulver ab.

Aus der Lösung des Nitroharmalins in heissem Steinöl setzen sich Körner des reinen Alkaloids und Nadeln, welche eine Verbindung desselben mit Steinöl sind, ab; letztere sind an der Luft und bei 100° unveränderlich, werden aber durch Alkohol sogleich, durch Wasser beim Kochen zersetzt.

Cyanwasserstoff-Harmalin, $Є_{13}H_{14}N_2Θ, CyH$. — Die Lösung des Harmalins in heisser, verdünnter Blausäure scheidet diese Verbindung beim Erkalten in Krystallen ab. Sie wird auch durch Cyankalium aus der Lösung eines Harmalinsalzes gefällt. — Aus heissem Alkohol krystallisirt das Cyanwasserstoff-Harmalin in kleinen Tafeln, die sich nach dem Trocknen bei 100° nicht verändern, in höherer Temperatur oder beim Trocknen der feuchten Verbindung an der Luft, oder beim Kochen mit Wasser oder Weingeist Blausäure verlieren.

Das Cyanwasserstoff-Harmalin verbindet sich mit Säuren; die Salze zersetzen sich leicht in Harmalinsalze und Blausäure.

Salzsaures Cyanwasserstoff-Harmalin, $Є_{13}H_{14}N_2Θ, CyH, HCl$. Das in wenig Wasser oder Alkohol vertheilte Alkaloid wird mit Salzsäure bis zur Lösung vermischt, aus welcher sich allmälig ein Krystallpulver abscheidet. — Salpetersaures Cyanwasserstoff-Harmalin wird auf gleiche Weise in Krystallen erhalten.

Cyanwasserstoff-Nitroharmalin, $Є_{13}H_{13}(NΘ_2)N_2Θ, CyH$. — Es setzt sich in feinen gelben Nadeln aus der Lösung des Nitroharmalins in heisser, weingeistiger Blausäure ab, die sich im feuchten Zustande an der Luft zersetzen, nach dem Trocknen unveränderlich sind und mit Wasser gekocht Blausäure entwickeln. — Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure scheidet auf Zusatz von wenig Wasser Nadeln des schwefelsauren Salzes ab, welches aber beim Waschen mit Wasser Blausäure verliert.

§. 596. Harmin, $Є_{13}H_{12}N_2Θ$. — Die Darstellung aus Peganum harmala ist S. 1146 angegeben. — Saures chromsaures Harmalin wird in einem

Kolben auf 120⁰ erhitzt, der Inhalt mit Weingeist ausgezogen und durch Verdunsten des Weingeistes das Harmin abgeschieden. — Salpetersaures Harmalin wird mit Salzsäure und Weingeist erwärmt; beim Erkalten krystallisirt salzsaures Harmin, das mit verdünnter Salzsäure gewaschen, in kaltem Wasser gelöst und mit Ammoniak zersetzt wird; der Niederschlag wird in Alkohol und Salzsäure gelöst, die Lösung längere Zeit mit Thierkohle fast zum Sieden erhitzt, dann filtrirt und mit so viel Ammoniak vermischt, dass das Harmin vollständig ausgefällt wird, während das Harmalin sich später abscheidet. — Farblose, stark glänzende, spröde Prismen, kaum in Wasser, wenig in Aether und schwerer als Harmalin in Weingeist löslich, in flüchtigen und fetten Oelen leicht löslich. — Die Salze sind farblos, ihre concentrirten Lösungen gelblich, ihre verdünnten bläulich gefärbt und Alkalien scheiden das Harmin anfangs in Oeltropfen ab.

Salzsaures Harmin, $C_{13}H_{12}N_2O, HCl + 2H_2O$. Nadelförmige Krystalle; aus starkem Alkohol krystallisirt das Salz ohne Krystallwasser. — Platinchlorid bringt einen flockigen, beim Erwärmen mit der Flüssigkeit krystallinischen Niederschlag hervor: $C_{13}H_{12}N_2O, HCl, PtCl_2$. — Salpetersaures Harmin. In kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. — Schwefelsaures Harmin. Neutrales, $2C_{13}H_{12}N_2O, SH_2O_4 + 2H_2O$. Concentrisch vereinigte Nadeln. — Saures, $C_{13}H_{12}N_2O, SH_2O_4$, gleicht dem neutralen Salze.

Nitroharmin, $C_{13}H_{11}(NO_2)N_2O$. — Es wird 1 Th. Harmalin mit 2 Th. Wasser übergossen, Essigsäure bis zur Lösung zugefügt, die Lösung in einem feinen Strahl in 12 Th. kochende Salpetersäure, von 1,4 spec. Gew., gegossen, noch einige Zeit gekocht, nach dem Erkalten überschüssiges Kali hinzugefügt, der Niederschlag von Nitroharmin in kochendem Wasser vertheilt, Salzsäure bis zur Lösung zugefügt, heiss filtrirt und das Filtrat mit concentrirter Salzsäure vermischt; das nach einiger Zeit herauskrystallisirende salzsaure Nitroharmin wird in heissem Wasser gelöst, aus der Lösung mit Ammoniak Nitroharmin gefällt und dieses aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Das Nitroharmin krystallisirt in feinen, gelben Nadeln, ist wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser und Alkohol, kaum in Aether löslich.

Salzsaures Nitroharmin, $C_{13}H_{11}(NO_2)N_2O, HCl + 2H_2O$. Feine Nadeln, wenig löslich in concentrirter Salzsäure. — Platinchlorid mit der heissen Lösung vermischt bildet eine in Nadeln krystallisirende Verbindung. — Salpetersaures Nitroharmin fällt in schwer löslichen, gelben Nadeln auf Zusatz von Salpetersäure zu Lösungen der Nitroharminsalze.

Auf Zusatz von Chlorwasser zu einer Lösung eines Nitroharminsalzes, entsteht Chlornitroharmin, $C_{13}H_{10}(NO_2)ClN_2O + 2H_2O$, das aus der heissen Lösung mit Ammoniak gefällt wird und aus hellgelben, mikroskopischen Krystallen besteht; sie sind kaum in kaltem Wasser, wenig in heissem Wasser und Aether, leichter in Alkohol löslich, verlieren bei 100⁰ das Krystallwasser und zersetzen sich theilweise. — Salzsaures Chlornitroharmin ist ein in Wasser ziemlich leicht lösliches Salz, welches aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure oder Kochsalz gefällt wird; Platinchlorid bringt in der alkoholischen Lösung einen aus feinen Prismen bestehenden Niederschlag hervor: $C_{13}H_{10}(NO_2)ClN_2O, HCl, PtCl_2$.

Brom verhält sich gegen Nitroharmin wie Chlor und es entsteht ein dem Chlornitroharmin gleichendes Bromnitroharmin:

$$C_{13}H_{10}(NO_2)BrN_2O.$$

Beim Vermischen kochender weingeistiger Lösungen von Jod und Nitroharmin, Chlornitroharmin und Bromnitroharmin bilden sich Ver-

bindungen von der Zusammensetzung:

$$C_{13}H_{11}(NO_2)N_2O, 2J; \quad C_{13}H_{10}(NO_2)ClN_2O, 2J;$$
$$C_{13}H_{10}(NO_2)BrN_2O, 2J.$$

Das Jodnitroharmin besteht aus gelben, mikroskopischen Nadeln, welche in Wasser, Weingeist und Aether in der Kälte kaum, in der Wärme wenig löslich sind und sich bei 100° noch nicht zersetzen. — Beim Kochen mit Alkohol oder schneller mit heisser, verdünnter Schwefelsäure zerlegen sie sich unter Abscheidung von Jod; mit Salzsäure und Essigsäure scheinen Salze zu entstehen, die aber leicht Jod abscheiden; weingeistige Blausäure löst es leicht und aus der Lösung setzen sich Krystalle ab.

Eine Verbindung $C_{13}H_{10}(NO_2)BrN_2O, 2Br$ entsteht bei Behandlung des mit Eis gekühlten Bromnitroharmins mit Bromwasser; sie bildet gelbe, krystallinische Flocken und entwickelt beim Kochen mit Säuren Brom unter Bildung eines Bromnitroharminsalzes.

Aus den Harmalasamen entsteht ein rother Farbstoff, wenn sie gepulvert in einer verschlossenen Flasche mit Alkohol angefeuchtet 1 bis 2 Wochen stehen gelassen werden; er wird aus seiner Lösung in Säuren durch Alkalien als flockiger, nicht krystallinischer Niederschlag erhalten, der in Wasser nur wenig löslich ist, beim Trocknen seine schöne purpurrothe Farbe verliert und dunkler, grünschillernd wird (Fritzsche, Ann. 72, 319).

Alkaloide des Opiums.

§. 597. Das Opium ist der getrocknete Milchsaft der grünen Samenkapseln des Mohns (Papaver somniferum) und wird vorzüglich in Ostindien, Kleinasien und Aegypten bereitet.

Ueber die Cultur und Bereitung des Opiums in der Agentur Benares (Britisch-Indien) giebt Eatwell (Ann. 84, 385) eine Beschreibung: Der durch wiederholtes Umpflügen vorbereitete Boden wird in der ersten Hälfte des Novembers mit Mohn besäet, der Same nach 3 bis 4 Tagen untergepflügt, behufs der Bewässerung des Landes mit kleinen Canälen versehen und die nach 10 bis 12 Tagen 2 bis 3 Zoll hohen Pflanzen gejätet und gelichtet. Im Februar steht der Mohn in Blüthe und die Blätter werden gerade vor ihrem Abfall gesammelt, um später als Umhüllung des Opiums zu dienen. Wenige Tage nach Entfernung der Blumenblätter, etwa vom 20. Februar bis zum 25. März, geschieht das Einsammeln des Saftes, indem man mit scharfen gezahnten Eisen die Kapseln vom Boden nach der Spitze ritzt und am folgenden Morgen mit einem eisernen Löffel den ausgeflossenen Saft abschabt; mit derselben Kapsel wird die Operation nach 2 bis 3 Tagen wiederholt. Der gesammelte Saft wird in flache, irdene, schief gestellte Gefässe gebracht, wo eine dunkle Flüssigkeit „Pussewah" abfliesst und wenn sich diese nicht mehr absondert an der Luft im Schatten, unter häufigem Umarbeiten der Masse, getrocknet; ist nach 3 bis 4 Wochen die sogenannte Standard-Consistenz erreicht, d. h. giebt das Opium bei 93° getrocknet 70 Proc. festen Rückstand, so wird es zur weiteren Bearbeitung in die Factorei gebracht, wo es einer vorläungen Prüfung unterworfen wird: Gutes, frisches Opium besitzt, in Masse gesehen, eine matte Farbe, in einer dünnen Schicht auf einer weissen Fläche ausgebreitet, ein helles Kastanienbraun, hängt an den Fingern, lässt sich auseinander ziehen, besitzt rissigen Bruch, riecht eigenthümlich nicht unangenehm (nach Obst), zergeht in kaltem Wasser leicht zu einer der Erbsensuppe gleichenden Masse und scheidet allmälig Flocken ab, während die überstehende Flüssigkeit tief braungelbe Farbe annimmt, klebt beim Zerbrechen

unter Wasser etwas an den Fingern, zertheilt sich aber bald. — In der Factorei werden aus dem Opium, welches die richtige Consistenz besitzt, Brode verfertigt, indem in einem halbkugelförmigen Gefäss aus Messing zuerst aus den Mohnblättern und halbflüssigem Opium (aus geringeren Sorten Opium und der oben erwähnten Pussewah bereitet) eine Hülle dargestellt und in diese die zu einem Brode abgewogene Menge Opium eingewickelt wird; die kugelförmigen Brode werden in einen gleich grossen irdenen Topf gebracht, drei Tage in die Sonne und endlich noch 3 bis 4 Monate an einen luftigen Ort gestellt, bis sie an die Hülle keine Feuchtigkeit mehr abgeben und vollkommen hart geworden sind. Diese runden Opiumbrode sind nur für den chinesischen Markt bestimmt, für den inländischen Verbrauch wird es an der Sonne getrocknet, in backsteinförmige Formen gebracht und mit geöltem Papier umwickelt.

Man hat auch in Europa aus Mohn Opium zu bereiten versucht, welches hinsichtlich seiner medicinischen Wirkung (dem Gehalt an Alkaloiden) dem ausländischen nicht nachsteht.

Das Opium enthält — ausser vielen nicht untersuchten Extractivstoffen — die Alkaloide Morphin, Codein, Thebain, Papaverin, Narcotin und Narcein (vielleicht noch einige andere), ferner Meconsäure und Meconin. Die gleichzeitige Darstellung sämmtlicher Verbindungen ist ziemlich weitläuftig, kann jedoch nach Anderson auf folgende Weise ausgeführt werden: Das zerschnittene Opium wird erst mit dem dreifachen, dann mit dem doppelten Gewicht kalten Wassers behandelt, der Auszug nach Zusatz von gepulvertem Marmor (ein Zehntel vom Opium) unter 100° zum Syrup verdunstet, das $1\frac{1}{2}$fache Gewicht vom Opium kalten Wassers hinzugefügt, vom meconsauren Calcium (§. 257) abfiltrirt, das Filtrat auf $\frac{1}{4}$ Vol. verdunstet, noch warm mit (ein Zwanzigstel vom Opium) Chlorcalcium vermischt, das in seinem doppelten Volum Wasser gelöst ist, Salzsäure (ein Hundertel vom Opium) zugefügt und 14 Tage stehen gelassen; es hat sich nach dieser Zeit salzsaures Morphin und Codein abgeschieden, von welchen man die schwarze Mutterlauge abpresst (Methode von Robertson und Gregory [Ann. 7, 261] zur Darstellung des Morphins). — Die abgepresste Mutterlauge wird nach dem Verdünnen mit Wasser colirt, mit Ammoniak gefällt, der auf einem Tuchfilter gesammelte Niederschlag stark ausgepresst, mehrmals mit Wasser befeuchtet und wieder gepresst, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr dunkel gefärbt ist. Der Niederschlag besteht aus Narcotin mit wenig Papaverin und Thebain und vielem Harz; im Filtrat ist das Narcein, noch Papaverin und Meconin (Ann. 86, 179).

Um das zuerst gewonnene Gemenge von salzsaurem Morphin und Codein zu trennen, wird die mit Thierkohle entfärbte Lösung desselben mit Ammoniak vermischt, welches nur das Morphin fällt, die Mutterlauge verdunstet, das zuerst herauskrystallisirende salzsaure Codein in heissem Wasser gelöst und mit concentrirter Kalilauge gefällt, welche das Codein als ölige, beim Erkalten erhärtende Masse abscheidet; die von demselben getrennte Flüssigkeit liefert beim Abdampfen zuerst noch Codein, später Morphin (Ann. 77, 344).

Ein Theil des vorzugsweise aus Narcotin bestehenden Niederschlags wird mit rectificirtem Weingeist ausgekocht, das beim Erkalten sich ausscheidende Narcotin auf einem Tuch gesammelt, mit wenig kaltem Weingeist ausgewaschen, mit concentrirter Kalilauge angerührt und nach dem Auswaschen mit Wasser wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt. In den beim Umkrystallisiren des Narcotins gewonnenen Mutterlaugen ist Papaverin; um es von noch etwas Narcotin zu befreien, wird es nach dem Pulvern mit wenig Essigsäure behandelt, die neutral reagirende Flüssigkeit abgegossen, wieder mit Essigsäure ausgezogen u. s. w., wobei sich das Papaverin löst und das Narcotin zurückbleibt (Ann. 94, 235). Die von den ersten gefärbten Narcotin-Krystallen abgelaufene weingeistige Flüssigkeit wird zum Auflösen neuer Mengen des Niederschlags benutzt, von der zuletzt übrig bleibenden Mutterlauge endlich der Weingeist abdestillirt und der aus wenig Narcotin, Harz und Thebain bestehende braune Rückstand mit heisser, verdünnter Essigsäure behandelt; aus der essigsauren Lö-

sung wird mit basisch essigsaurem Blei das Harz und Narcotin, aus dem Filtrat mit Schwefelsäure der Bleiüberschuss und nach nochmaliger Filtration mit Ammoniak das Thebain gefällt, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle zu reinigen ist (Ann. 86, 179).

Die Flüssigkeit, welche das Narcein, Papaverin und Meconin enthält, wird mit essigsaurem Blei gefällt, filtrirt, mit Schwefelsäure vom Blei befreit, mit Ammoniak gesättigt und in gelinder Wärme verdunstet, worauf bei einer gewissen Concentration Häutchen auf der Oberfläche erscheinen und nach einigen Tagen in der Kälte das Narcein herauskrystallisirt ist; dieses wird durch Umkrystallisiren aus Wasser und Weingeist unter Anwendung von Thierkohle vollkommen weiss erhalten (Ann. 86, 179).

Die Mutterlauge, aus welcher das Narcein krystallisirt ist, wird nach Entfernung eines Theils des Salmiaks durch Concentration in Flaschen mit $\frac{1}{5}$ Vol. Aether vermischt, die Flaschen werden gut verkorkt an einem 26° warmen Ort unter häufigem Schütteln stehen gelassen, worauf man die ätherische Schicht abhebt, mit frischem Aether die Operation wiederholt, den Aether von den vereinigten Auszügen abdestillirt, aus dem syrupartigen Rückstand mit Wasser eine zähe, terpentinartige Substanz fällt und diese mit Salzsäure behandelt, welche Papaverin löst und Meconin ungelöst lässt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und Weingeist unter Zusatz von Thierkohle werden beide gereinigt (Ann. 98, 44).

Da der Werth des Opiums durch seinen Gehalt an Morphin bedingt wird, so sind verschiedene Methoden vorgeschlagen, dieses in möglichst kurzer Zeit quantitativ zu bestimmen: Guillermond (Jahresber. 1849, 607) zerreibt 15 Gr. Opium mit 60 Gr. 71grädigen Alkohols und wiederholt mit dem ausgepressten Rückstande die Operation noch einmal mit 40 Gr. Alkohol; die Auszüge werden mit 4 Gr. Ammoniak vermischt, die nach 12 Stunden abgesetzten Morphin- und Narkotinkrystalle mit Wasser gewaschen und durch Behandeln mit Aether oder Chloroform, worin das Morphin unlöslich ist (Riegel, Jahresber. 1851, 644), oder durch Kochen mit einer verdünnten Kupfervitriollösung, wobei nur das Morphin in Lösung geht und nach Entfernung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff durch Ammoniak gefällt wird (de Vry, Jahresber. 1850, 617), getrennt. — Rieffer (Ann. 103, 271) bestimmt das Morphin mit Ferridcyankalium, welches davon in Ferrocyankalium verwandelt wird, während die anderen Opiumbestandtheile diese Umsetzung nicht bewirken: Man zerreibt 1 Gr. Opium mit 1 Gr. Ferridcyankalium unter Zusatz von wenig Wasser sehr sorgfältig, spült das Ganze nach Zusatz von 1 Gr. festem Chlorcalcium (zur Fällung der Meconsäure) mit Wasser in einen Kolben und füllt zu 150 Cc. auf. Zu 15 Cc. des Filtrats (entsprechend 0,1 Gr. Opium) fügt man 0,1 Gr. Jodkalium, Stärkekleister und überschüssige Salzsäure und lässt aus einer Bürette eine titrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natrium hinzufliessen, bis die Jodreaction verschwunden ist. 1 Cc. der Lösung des unterschwefligsauren Natriums entspricht 0,032933 Gr. (= $\frac{1}{10000}$ Aeq.) Ferridcyankalium; die zur Aufhebung der Jodreaction verbrauchten Cubikcentimer des unterschwefligsauren Natriums multiplicirt mit dieser Zahl giebt die Anzahl Milligramme des unzersetzt gebliebenen Kaliumeisencyanids, und letztere von 100 abgezogen zeigt die Menge des vom Morphium zerlegten Ferridcyankaliums an; da nun 1 Aeq. dieses Salzes von 1 Aeq. Morphin reducirt wird, so entsprechen 0,032933 Gr. Ferridcyankalium 0,0292 Gr. wasserfreiem Morphin.

Der procentische Gehalt an Morphin und Narcotin in Proben der Jahrgänge 1845 bis 1849 des in der Factorei Benares bereiteten Opiums ist:

Jahrgang	1845 bis 1846,	1846 bis 1847,	1847 bis 1848,	1848 bis 1849.
Morphin ...	2,48	2,38	2,20	3,21
Narcotin ...	5,26	4,52	5,68	4,06

(Eatwell, Ann. 84, 405).

Gutes Smyrnaer Opium soll 10 bis 15 Proc. Morphin enthalten und überhaupt türkisches und ägyptisches Opium im Verhältniss zum Narcotin weit mehr Morphin enthalten, als das bengalische. Meconsäure kommt von 4 bis 8 Proc. im Opium vor, die übrigen Bestandtheile nur in sehr geringer Menge.

§. 598. Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$. — Es ist das zuerst entdeckte Alkaloid. Nachdem schon 1803 Derosne, 1804 Seguin und 1805 Sertürner aus dem Opium einen eigenthümlichen krystallinischen Stoff abgeschieden hatten, der sich in Säuren löste und durch Alkalien wieder gefällt wurde, beschrieb Sertürner 1817 das Morphin genauer, bewies seine basischen Eigenschaften und erklärte es für ein wahres Alkali, das sich dem Ammoniak anschlösse. — Das Morphin ist vorzüglich untersucht von Robiquet, Pelletier (Ann. 5, 82; 16, 27), Regnault (Ann. 26, 10), Liebig (Ann. 26, 46) und vielen Anderen.

Der kalt bereitete wässrige Opiumauszug wird zur Syrupsconsistenz verdunstet, noch warm mit überschüssiger, gepulverter Soda vermischt, nach 24 Stunden der Niederschlag gesammelt, mit kaltem Wasser, darauf mit kaltem Weingeist gewaschen und mit sehr verdünnter Essigsäure behandelt; von letzterer wird jedesmal nur eine geringe Menge angewandt und erst filtrirt, wenn sie nicht mehr sauer reagirt; das mit Thierkohle entfärbte Filtrat wird mit nicht überschüssigem Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt (Merck, Geiger's Pharm. von Liebig 1843, S. 1188).

Opium wird mit 3 Th. warmem Wasser digerirt, ausgepresst und der Rückstand noch zwei Mal auf gleiche Weise behandelt, der Auszug concentrirt und in kochende Kalkmilch (aus $^1/_4$ Th. Kalk und 8 Th. Wasser) gegossen, welche das Morphin löst; nachdem einige Zeit gekocht ist, wird colirt, der Rückstand noch zwei Mal mit Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit bis auf das doppelte Gewicht des angewandten Opiums eingedampft, wieder filtrirt und noch heiss mit Salmiak (ein Sechzehntel vom Opium) vermischt, der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, das salzsaure Morphin durch Krystallisation gereinigt, mit Ammoniak zersetzt und das gefällte Morphin aus Weingeist umkrystalliisirt (Mohr, Ann. 35, 119).

Zur Trennung des Morphins vom Narcotin kann das in Salzsäure gelöste Gemenge mit Kochsalz vermischt werden, worauf sich nach einigen Tagen das Narcotin abscheidet; oder die salzsaure Lösung durch Verdunsten concentrirt werden, worauf das salzsaure Morphin herauskrystallisirt; oder die salzsaure Lösung mit überschüssigem Kali versetzt werden, welches nur das Narcotin fällt.

Das Morphin krystallisirt in farblosen, kurzen, rhombischen Prismen, schmeckt stark bitter und wirkt giftig, löst sich kaum in kaltem, in etwa 500 Th. kochendem Wasser, in 40 Th. kaltem und 24 bis 30 Th. kochendem absolutem Alkohol, leichter in Alkohol von 0,82 spec. Gew., nicht in Aether, leicht in den wässrigen fixen Alkalien, auch in Kalkwasser, aber kaum in Ammoniak. Die Lösung in Salzsäure oder Weingeist lenkt die Polarisationsebene nach links: $[\alpha] = -88,0$. — Beim Erwärmen schmilzt das Morphin, verliert das Krystallwasser, erstarrt wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse und verkohlt bei stärkerem Erhitzen.

Das Morphin wirkt sehr leicht reducirend: Aus Jodsäurelösung scheidet es Jod aus, welches die Flüssigkeit braun, auf Zusatz von

Stärkekleister blau färbt; aus Goldchlorid und salpetersaurem Silber fällt es die Metalle, übermangansaures Kalium färbt es grün; in Pulverform in eine concentrirte und möglichst wenig freie Säure enthaltende Lösung von schwefelsaurem Eisen(oxyd) geschüttet, bewirkt es Reduction zu Eisenoxydulsalz und färbt die Flüssigkeit zugleich blau, welche Färbung aber leicht durch Säuren, Wärme und selbst Alkohol verschwindet. Concentrirte Salpetersäure färbt es erst orangefarben, dann allmälig gelb, worauf sich bei der Destillation mit Kali ein flüchtiges Alkali entwickelt. — Diese Metamorphosen können als Reactionen zur Erkennung des Morphins benutzt werden. — Von salpetriger Säure soll es je nach der Dauer der Einwirkung in drei basische Producte: $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$, $C_{17}H_{19}NO_4$, $C_{17}H_{21}NO_5$, verwandelt werden (Schützenberger, Ann. 108, 346). — Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd, bis Ammoniak keine Fällung mehr hervorbringt, entsteht eine braune, amorphe Substanz, Morphetin; man gewinnt sie durch Entfernung der Schwefelsäure mit kohlensaurem Blei, des Bleies mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten des Filtrats; sie ist löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, reagirt sauer und fällt nicht Bleizucker. Bei länger dauernder Einwirkung des Bleisuperoxyds entsteht eine gelbe, saure, zerfliessliche Substanz (Marchand, Berz. Jahresber. 25, 508).

Wird eine Lösung des Morphins in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure eingedampft und bis zu 150° bis 160° erhitzt, die braune Masse mit Wasser gekocht und die Lösung siedendheiss filtrirt, so scheidet sich beim Erkalten ein weisser, amorpher Niederschlag ab: Sulfomorphid, $C_{34}H_{36}N_2SO_8$(?) [$= 2C_{17}H_{19}NO_3 . SH_2O_4 - 2H_2O$]. Dieser färbt sich mit der Zeit grün, namentlich beim Erwärmen, giebt mit kochendem Wasser eine smaragdgrüne Lösung, löst sich nicht in Alkohol und Aether, leicht in Säuren, ohne mit diesen bestimmte Verbindungen zu bilden, wird durch Alkalien wieder aus den sauren Lösungen gefällt und löst sich im Ueberschuss des zugesetzten Alkalis. Aus der Lösung in Salzsäure wird durch Chlorbarium nur ein Theil der Schwefelsäure gefällt, der Rest erst nach der Zersetzung mit Chlor (Arppe, Ann. 55, 96. Gerhardt und Laurent, Ann. 68, 359).

Chlor in Wasser geleitet, in welchem Morphin vertheilt ist, bildet eine orangefarbene Lösung und bei fortgesetztem Einleiten scheiden sich gelbe, zum Theil in Alkohol lösliche Flocken ab (Pelletier, Ann. 29, 56).

Eine Mischung von gleichen Theilen Jod und Morphin löst sich in kochendem Wasser und beim freiwilligen Verdunsten der braunen Flüssigkeit bleibt ein braunrother Rückstand von Jodmorphin; dasselbe entsteht auch beim Kochen einer Lösung des schwefelsauren Morphins mit Jod. — Es löst sich in der Wärme in Säuren und Alkalien, scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Mit Weingeist und Quecksilber zusammengerieben entsteht Quecksilberjodür und bei Behandlung mit Weingeist entsteht eine kaum gefärbte Lösung, die beim Verdunsten eine gelbe, amorphe (Quecksilberjodür enthaltende) Substanz liefert; sie ist nicht in kaltem, etwas in heissem Wasser, leichter in Alkohol, sehr

leicht in Alkalien, aber nicht in Säuren löslich und liefert mit salpetersaurem Silber Jodsilber (Pelletier, Berz. Jahresber. 17, 263).

Beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 200° entwickelt das Morphin Methylamin (Wertheim, Ann. 73, 210).

Die Salze des Morphins sind meistens krystallisirbar und löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether.

Salzsaures Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3, HCl + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln, in 1 Th. kochendem, in 16 bis 20 Th. kaltem Wasser und sehr leicht in Alkohol löslich. — Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben, käsigen Niederschlag — $C_{17}H_{19}NO_3, HCl, PtCl_2$ — hervor, der in kochendem Wasser schmilzt, sich theilweise in demselben löst und beim Verdunsten der Lösung krystallisirt erhalten werden kann. — Sublimat fällt aus der Lösung des salzsauren Morphins einen weissen, krystallinischen Niederschlag und aus dem Filtrat setzen sich nach einiger Zeit seideglänzende Nadeln ab; Niederschlag und Nadeln haben die Zusammensetzung $C_{17}H_{19}NO_3, HCl, 4HgCl$. — Salpetersaures Morphin krystallisirt in sternförmig vereinigten Nadeln. — Schwefelsaures Morphin, $2C_{17}H_{19}NO_3, SH_2O_4 + 5H_2O$. Seideglänzende, büschelförmig vereinigte Prismen. — Essigsaures Morphin krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind; beim Kochen der Lösung entweicht Essigsäure. — Weinsaures Morphin. Neutrales, $2C_{17}H_{19}NO_3, C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Warzenförmige Krystalle, deren Lösung nicht von den kaustischen und kohlensauren Alkalien gefällt wird. — Saures, $2(C_{17}H_{19}NO_3, C_4H_6O_6) + H_2O$. Das mit 1 Aeq. Weinsäure vermischte neutrale Salz liefert bei freiwilligem Verdunsten der Lösung diese Verbindung in langen, büschelförmig vereinigten Prismen.

Methylmorphin. — Das Jodür bildet sich bei halbstündigem Erhitzen des Morphins mit Jodmethyl und Alkohol auf 100° und krystallisirt aus der Lösung in heissem Wasser in farblosen Nadeln — $C_{17}H_{19}(CH_3)NO_3J + H_2O$ —; sie geben bei Zersetzung mit Silberoxyd die freie Base als braune, durchscheinende, amorphe Masse, auf welche Jodmethyl und Alkohol schon in der Kälte unter Bildung einer hellbraunen, flockigen, bei 100° unter Bildung einer dunkeln, harzigen, in den meisten Flüssigkeiten unlöslichen Substanz einwirkt (How, Ann. 88, 336).

Aethylmorphin. — Das Jodür bildet sich bei sechsstündigem Erhitzen des Morphins mit Jodäthyl und Alkohol auf 100° und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, weissen Nadeln:

$$2[C_{17}H_{19}(C_2H_5)NO_3J] + H_2O;$$

ist in absolutem Weingeist schwer, in gewöhnlichem leichter, in heissem Wasser leicht löslich, giebt in wässriger Lösung mit Kali oder Ammoniak keinen Niederschlag, mit Silberoxyd einen Niederschlag von Jodsilber und das braune, ätzende Filtrat hinterlässt beim Abdampfen einen dunkelgefärbten Rückstand (How l. c.).

Amyl-Morphin bildet sich nicht bei vierzehntägigem Erhitzen von Morphin mit Chloramyl und Alkohol auf 100°, sondern es findet Umsetzung in salzsaures Morphin und Amylalkohol Statt (How l. c.).

§. 599. Codein, $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$. — Es wurde 1832 von Robiquet (Ann. 5, 106) in dem nach Gregory's Methode dargestellten salzsauren Morphin (vergl. S. 1150, wo auch die Darstellung des

Codeins beschrieben ist) entdeckt, von welchem es ein Dreissigstel bis ein Sechzehntel ausmacht. — Die gründlichste Untersuchung des Codeins ist von **Anderson** (Ann. 77, 341) ausgeführt. — Die noch gefärbten Krystalle des Codeins werden durch Auflösen in Salzsäure, Behandeln mit Thierkohle, Fällen mit Kalilauge und Lösen in wasserhaltigem (weingeistfreiem) Aether gereinigt. — Aus wasserhaltigem Aether schiesst das Codein in rhombischen, Krystallwasser enthaltenden, aus wasserfreiem Aether in oktaedrischen Krystallen ohne Krystallwasser an; letztere schmelzen bei 150°. Es löst sich in 80 Th. Wasser bei 15°, in viel weniger kochendem Wasser und schmilzt, wenn es mit weniger Wasser gekocht wird, als zur Lösung erforderlich ist; Alkohol und Aether lösen es leicht; die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links: $[\alpha] = -118^{\circ},2$ (in alkoholischer Lösung). Von Kalilauge wird das Codein kaum, von Ammoniak so leicht, wie von Wasser gelöst.

Salpetersäure verwandelt das Codein in Nitrocodein oder in ein gelbes, in Alkohol lösliches Harz.

Bei Digestion der Lösung des Codeins in mässig concentrirter Schwefelsäure auf dem Sandbade bildet sich **amorphes Codein**, welches von Sodalösung gefällt wird. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser als ein graues Pulver abgeschieden, welches sich leicht in Alkohol, nicht in Wasser und Aether löst, bei 100° zu einem braunen Harze schmilzt und mit Säuren amorphe Salze bildet. — Bei anhaltender Einwirkung der Schwefelsäure wird aus dem Codein ein tiefgrünes, dem Sulfomorphid ähnliches Pulver erhalten.

Chlor und Brom erzeugen aus dem Codein Substitutionsproducte, mit Jod vereinigt es sich zu Jodcodein, Cyan in die weingeistige Lösung geleitet bildet Cyancodein.

Mit Natronkalk auf 175° erhitzt entweichen Ammoniak, Methylamin, Trimethylamin, eine in Nadeln sublimirende Base und es bleibt eine braune, amorphe Substanz.

Das Codein reagirt alkalisch, fällt viele Metallsalzlösungen — Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Blei u. s. w. —, bildet mit den Säuren meistens krystallisirbare Salze, aus deren Lösungen durch Kali sogleich, durch Ammoniak erst nach einiger Zeit Codein gefällt wird.

Salzsaures Codein, $C_{18}H_{21}NO_3, HCl + 2H_2O$. Strahlenförmig vereinigte kurze Nadeln, in 20 Th. kaltem, in weniger heissem Wasser löslich; bei 100° entweicht ein Theil, bei 121° der Rest des Krystallwassers, zugleich aber auch Salzsäure. — **Platinchlorid** scheidet aus der Lösung $C_{18}H_{21}NO_3, HCl, PtCl_2 + 2H_2O$ als hellgelbes, nach einiger Zeit krystallinisch werdendes Pulver ab; aus verdünnteren Lösungen krystallisiren nach einiger Zeit gelbe Nadeln. — **Sublimat** bringt einen weissen Niederschlag hervor, der aus der Lösung in heissem Wasser oder Alkohol in sternförmig vereinigten Krystallen anschiesst. — **Salpetersaures Codein**, $C_{18}H_{21}NO_3, NHO_3$. Kleine, prismatische Krystalle. — **Schwefelsaures Codein**, $2C_{18}H_{21}NO_3, SH_2O_4 + 5H_2O$. Lange, strahlenförmig vereinigte Nadeln, in 39 Th. kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. — **Oxalsaures Codein**, $2C_{18}H_{21}NO_3, C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Kurze Prismen oder Blättchen, die sich in 30 Th. kaltem Wasser lösen.

Chlorcodein, $2(C_{18}H_{20}ClNO_3) + 3H_2O$. — Die wässrige Lösung des Codeins färbt sich mit Chlor braun, bald schwarz und Ammoniak fällt eine amorphe, harzige Basis. — Die auf 65° bis 70° erwärmte Lösung des Co-

deins in überschüssiger Salzsäure wird so lange mit feingepulvertem chlorsaurem Kalium versetzt, bis eine Probe mit Ammoniak einen Niederschlag giebt, darauf die ganze Flüssigkeit mit Ammoniak ausgefällt und der Niederschlag von Chlorcodein aus Weingeist umkrystallisirt. — Kleine Prismen, wenig in kochendem Wasser und in Aether, leicht in Weingeist löslich, bei 100° das Krystallwasser verlierend. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte, beim Erwärmen tritt Schwärzung ein; kochende Salpetersäure zersetzt es unter Entwickelung stechend riechender Gase.

Salzsaures Chlorcodein krystallisirt in leicht löslichen, concentrisch gruppirten Nadeln. — Platinchlorid fällt eine hellgelbe Verbindung:

$$Є_{18}H_{20}ClNΘ_3, HCl, PtCl_2.$$

Schwefelsaures Chlorcodein, $2Є_{18}H_{20}ClNΘ_3, SH_2Θ_4 + 4H_2Θ$, besteht aus strahlenförmig vereinigten, kurzen Prismen.

Bromcodein, $2(Є_{18}H_{20}BrNΘ_3) + 3H_2Θ$. — Gesättigtes Bromwasser wird in kleinen Portionen auf gepulvertes Codein gegossen, bis alles gelöst ist, das Bromcodein aus der Lösung mit Ammoniak gefällt, mit kaltem Wasser gewaschen, in Salzsäure gelöst, wieder mit Ammoniak gefällt und aus Weingeist umkrystallisirt. — Kleine weisse Prismen, die sich kaum in kochendem Wasser und in Aether, leicht in Alkohol lösen, bei 100° das Krystallwasser verlieren, dann schmelzen und sich in etwas höherer Temperatur zersetzen. Gegen Schwefelsäure und Salpetersäure verhält es sich wie das Chlorcodein.

Salzsaures Bromcodein krystallisirt in Nadeln, aus deren Lösung Platinchlorid ein hellgelbes Pulver, $Є_{18}H_{20}BrNΘ_3, HCl, PtCl_2$, fällt.

Tribromcodein, $Є_{18}H_{18}Br_3NΘ_3$. — Wird nach Bildung des Bromcodeins noch fortwährend Bromwasser zur Lösung gefügt, so entsteht ein gelber, nach einiger Zeit nicht mehr verschwindender Niederschlag von bromwasserstoffsaurem Tribromcodein, der mit Wasser gewaschen, in Salzsäure gelöst, wieder mit Ammoniak gefällt und endlich in Weingeist gelöst und daraus mit Wasser gefällt wird. — Amorpher, weisser, nach dem Trocknen grauer Niederschlag, der leicht in Alkohol, nicht in Wasser und Aether löslich ist, sich beim Erhitzen auf dem Platinblech bräunt und bei eintretendem Schmelzen vollkommen zersetzt. — Das Tribromcodein löst sich wenig in kalter, mehr in heisser Salzsäure und bildet amorphe, in Wasser wenig lösliche Salze.

Die Platinverbindung, $Є_{18}H_{18}Br_3NΘ_3, HCl, PtCl_2$, ist ein braungelbes, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver. — Bromwasserstoffsaures Tribromcodein, $2Є_{18}H_{18}Br_3NΘ_3, 3HBr$, ist ein gelbes, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser mehr lösliches Pulver.

Dijodcodein, $Є_{18}H_{19}J_2NΘ_3$. — Auf Zusatz von wässrigem Chlorjod zu einer concentrirten Lösung von salzsaurem Codein entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag von Dijodcodein. — Es ist unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol, krystallisirt aus der verdünnten weingeistigen Lösung in sternförmigen Krystallgruppen und verliert bei wiederholtem Umkrystallisiren Jod. — Die Lösung in Salzsäure scheidet beim Erhitzen eine ölige, später flockig werdende Substanz ab, wird durch Kali und Ammoniak gefällt und giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag: $2(Є_{18}H_{19}J_2NΘ_3, HCl, PtCl_2) + H_2Θ$ (Brown, Ann. 92, 325).

Jodcodein, $2Є_{18}H_{21}NΘ_3, 6J$. — Aus einer Mischung der concentrirten weingeistigen Lösungen von Codein und Jod setzt sich nach einiger

Zeit diese Verbindung in Krystallen ab. — Diamantglänzende Tafeln, die im durchfallenden Lichte rubinroth, im reflectirten violett erscheinen, sich nicht in Wasser und Aether, in Weingeist mit rothbrauner Farbe lösen und bei 100° Jod verlieren. — Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen das Jodcodein in der Wärme; kochende Kalilauge entzieht Jod und hinterlässt Codein; Schwefelwasserstoff verwandelt es in der Lösung in jodwasserstoffsaures Codein unter Abscheidung von Schwefel; salpetersaures Silber fällt aus der Lösung nur einen Theil des Jods (Anderson, Jahresber. 1850, 429).

Nitrocodein, $C_{18}H_{20}(NO_2)NO_3$. — Salpetersäure von 1,060 spec. Gew. wird (nicht bis zum Kochen) erwärmt, gepulvertes Codein eingetragen und so lange erwärmt, bis der vom Ammoniak in einer von Zeit zu Zeit herausgenommenen Probe der Flüssigkeit hervorgebrachte Niederschlag nicht mehr stärker wird; die Operation, bei welcher keine rothen Dämpfe auftreten, ist nach einigen Minuten vollendet. Das Nitrocodein wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in die salzsaure Verbindung verwandelt und durch Kochen mit Thierkohle gereinigt, diese wieder mit Ammoniak zersetzt und das Nitrocodein endlich aus Weingeist umkrystallisirt. — Kleine, seideglänzende Nadeln, die leicht in Alkohol, wenig in Aether und kochendem Wasser löslich sind, bei vorsichtigem Erhitzen schmelzen und wieder krystallinisch erstarren, in höherer Temperatur sich mit Heftigkeit zersetzen. — Die weingeistige Lösung liefert beim Erwärmen mit Schwefelammonium unter Abscheidung von Schwefel eine gelbe Base. Ammoniak und Kali fällen das Nitrocodein aus seinen Salzlösungen als Krystallpulver.

Salzsaures Nitrocodein ist eine harzige, nicht krystallisirende Masse. — Platinchlorid fällt aus der Lösung ein gelbes Pulver:

$$C_{18}H_{20}(NO_2)NO_3, HCl, PtCl_2 + 2H_2O.$$

— Schwefelsaures Nitrocodein, $2C_{18}H_{20}(NO_2)NO_3, SH_2O_4$, besteht aus concentrisch vereinigten kurzen Nadeln.

Cyancodein, $C_{18}H_{21}NO_3, 2Cy$. — Die concentrirte weingeistige Codeinlösung färbt sich beim Einleiten von Cyangas erst gelb, dann braun und setzt allmälig Krystalle von Cyancodein ab, die aus einer Mischung von Weingeist und Aether umkrystallisirt werden. — Glänzende, dünne, sechsseitige Blättchen, die sich kaum in Wasser, leichter in Weingeist und Aether lösen und beim Verdunsten der Lösung in verdünntem Weingeist unter Bildung von Codein zersetzen.

Mit Salzsäure wird ein krystallinisches Salz erhalten, das sich jedoch rasch zersetzt.

Aethylcodein. — Bei zweistündigem Erhitzen des Codeins mit Jodäthyl und Alkohol auf 100° entsteht das Jodür $C_{18}H_{21}(C_2H_5)NO_3J$, eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung, deren Lösung mit Kali und Ammoniak keinen Niederschlag giebt, mit Silberoxyd Jodsilber abscheidet und beim Verdunsten des alkalisch reagirenden Filtrats einen durchscheinenden, braun gefärbten Rückstand hinterlässt; auf diesen wirkt Jodäthyl wieder ein (How, Ann. 88, 339).

§. 600. Thebain (Paramorphin), $C_{19}H_{21}NO_3$. — Es wurde von Pelletier (Ann. 16, 36) entdeckt und noch von Couerbe (Ann, 17, 171), Kane (Ann. 19, 7) und Anderson (Ann. 86, 179) untersucht. — Darstellung siehe S. 1151.

Das Thebain krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, ist nicht in Wasser und Alkalien, leicht in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 125° und zersetzt sich in höherer Temperatur; es schmeckt scharf und wirkt sehr giftig.

Concentrirte Schwefelsäure färbt es roth; Schwefelsäure von 1,3 spec. Gew. verwandelt es in der Wärme in eine harzige, aus heissem Wasser in mikroskopischen Nadeln anschiessende Substanz, wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct. — Concentrirte Salpetersäure wirkt schon in der Kälte ein und die gelbe Lösung entwickelt auf Zusatz eines Alkalis eine flüchtige Base. Chlor und Brom bilden harzige Producte.

Die Salze krystallisiren nicht aus wässriger Lösung.

Salzsaures Thebain, $\Theta_{19}H_{21}N\Theta_3, HCl + H_2\Theta$. Thebain wird mit wenig Weingeist angerührt und eine weingeistige Lösung von Salzsäure bis zur vollständigen Lösung hinzugefügt. Nach einiger Zeit scheiden sich in Wasser leicht, in absolutem Alkohol wenig, in Aether nicht lösliche Krystalle ab. Die salzsaure Lösung färbt sich beim Abdampfen und lässt eine in Wasser nicht mehr vollständig lösliche Harzmasse. — Platinchlorid fällt aus dem salzsauren Thebain $\Theta_{19}H_{21}N\Theta_3, HCl, PtCl_2 + H_2\Theta$. — Sublimat fällt eine weisse, krystallinische Verbindung. — Schwefelsaures Thebain wird aus der ätherischen Lösung des Alkaloids theils krystallinisch, theils harzig gefällt.

§. 601. Papaverin, $\Theta_{20}H_{21}N\Theta_4$. — Es wurde 1848 von Merck (Ann. 66, 125; 73, 50) entdeckt und später von Anderson (Ann. 94, 235) untersucht. — Der mit Natron im wässrigen Opiumauszug bewirkte Niederschlag wird mit Weingeist behandelt, der Auszug verdunstet, der dunkle Rückstand mit verdünnter Säure ausgezogen, das Filtrat mit Ammoniak gefällt und der harzige Niederschlag im Wasserbade getrocknet; dieses Harz wird mit dem gleichen Gewicht Weingeist zu einer syrupartigen Masse angerührt, die bei mehrtägigem Stehen bei 31° zu einer krystallinischen Masse erstarrt und stark ausgepresst und durch Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird; um noch beigemengtes Narcotin zu entfernen, lässt man die salzsaure Lösung krystallisiren, wo zuerst das schwer lösliche salzsaure Papaverin anschiesst (Merck. Darstellung nach Anderson vergl. S. 1150). — Weisse, verworrene, zusammengehäufte, spiessige Krystalle, die in Weingeist und Aether in der Kälte schwer, in der Wärme leichter, in Wasser nicht löslich sind und nicht giftig wirken. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Papaverin tief blau.

Beim Kochen des Papaverins mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein oder Bleisuperoxyd scheiden sich braune, krystallinische Flocken ab, die sich in Wasser und in kochendem Weingeist lösen, und aus der wässrigen Lösung durch Schwefelsäure wieder gefällt werden.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Papaverin in Nitropapaverin.

Chlor bringt in der salzsauren Lösung des Papaverins einen grauen Niederschlag hervor, der sich aus der Lösung in kochendem Alkohol harzig abscheidet und bei Behandlung mit Ammoniak ein pulverförmiges, basisches Chlorsubstitutionsproduct hinterlässt. Bromwasser verwandelt das Papaverin in Brompapaverin. Jod vereinigt sich mit ihm in mehreren Verhältnissen. Beim Erhitzen mit Natronkalk scheint Aethylamin und Trimethylamin aufzutreten.

Das Papaverin reagirt kaum alkalisch.

Salzsaures Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4,HCl$. Concentrirte Salzsäure fällt diese Verbindung aus der Lösung des Papaverins in verdünnter Salzsäure als Oel, das sich allmälig in grosse, rhombische Krystalle umsetzt. — Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben, pulverigen Niederschlag hervor: $C_{20}H_{21}NO_4,HCl,PtCl_2$. — Salpetersaures Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4,NHO_3$. Die heisse Lösung des salzsauren Papaverins wird mit salpetersaurem Silber gefällt und filtrirt, beim Erkalten krystallisirt das salpetersaure Salz heraus.

Brompapaverin, $C_{20}H_{20}BrNO_4$. — Bromwasser wird in die Lösung des salzsauren Papaverins getropft und der Niederschlag — bromwasserstoffsaures Brompapaverin — mit Ammoniak zersetzt. — Es krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen Nadeln, die nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. — Salzsaures Brompapaverin ist schwer löslich. — Bromwasserstoffsaures Brompapaverin:

$$C_{20}H_{20}BrNO_4,HBr.$$

Weisser Niederschlag, der sich aus der Lösung in kochendem Alkohol als krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver abscheidet.

Jodpapaverin. — Jodtinctur zu einer weingeistigen Papaverinlösung gefügt scheidet nach einiger Zeit Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist kleine, im durchfallenden Lichte dunkelroth, im reflectirten purpurroth erscheinende Prismen sind, sich nicht in Wasser lösen, von Säuren nicht verändert werden, aber mit Alkalien Papaverin abscheiden; ihre Zusammensetzung ist $2(C_{20}H_{21}NO_4),6J$. — Beim Verdampfen der von dieser Verbindung abfiltrirten Mutterlauge setzen sich andere Krystalle ab, die ebenfalls aus Weingeist umkrystallisirt werden; sie sind dann dünne Nadeln, im durchfallenden Lichte orangefarben, im reflectirten röthlich, bleiben bei 100° unverändert; entwickeln in höherer Temperatur Jod und werden von Ammoniak rasch zersetzt; ihre Zusammensetzung ist $2(C_{10}H_{21}NO_4),10J$.

Nitropapaverin, $2[C_{20}H_{20}(NO_2)NO_4] + H_2O$. — Beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure giebt das Papaverin unter Entwickelung rother Dämpfe eine dunkelrothe Lösung, aus der sich orangefarbene Krystalle von salpetersaurem Nitropapaverin absetzen; sie werden in heisser wässriger Lösung mit Ammoniak zersetzt und der Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt. — Blass röthlichgelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und Aether, beim Erhitzen schmelzend und in höherer Temperatur lebhaft verbrennend. Concentrirte Schwefelsäure färbt sie nicht blau. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entwickeln sich Spuren einer flüchtigen Basis.

Das Nitropapaverin reagirt alkalisch und bildet röthlichgelbe, in Wasser schwer lösliche Salze.

Salzsaures Nitropapaverin. In Salzsäure und Weingeist leicht lösliche Nadeln. — Platinchlorid bringt in der Lösung einen blassgelben Niederschlag hervor: $C_{20}H_{20}(NO_2)NO_4,HCl,PtCl_2$. — Salpetersaures Nitropapaverin, $C_{20}H_{20}(NO_2)NO_4,NHO_3$. Vierseitige Tafeln, in Alkohol, Aether und angesäuertem Wasser löslich, beim Erhitzen schmelzend und lebhaft verbrennend.

Papaverin löst sich rasch in einer Mischung von Jodäthyl und absolutem Weingeist unter Bildung von jodwasserstoffsaurem Papaverin; Aethyl-Papaverin wird nicht gebildet (How, Ann. 92, 336).

§. 602. Narcotin, $C_{23}H_{25}NO_7$. — Obgleich es schon Derosne (1803) für ein eigenthümliches Princip erklärte, wurde es doch erst dreissig Jahre später genauer untersucht (Robiquet, Ann. 2, 267; 5, 82. Brandes, Ann. 2, 274. Pelletier, Ann. 5, 169). Die ausführlichsten Untersuchungen desselben wurden ausgeführt von Wöhler (Ann. 50, 1), Blyth (Ann. 50, 29) und Anderson (Ann. 86, 187).

Das mit kaltem Wasser erschöpfte Opium enthält noch die grösste Menge des Narcotins; es wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, der Auszug mit kohlensaurem Natrium gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und mehreremal aus Weingeist umkrystallisirt. — Ueber Darstellung des Narcotins aus den vom salzsauren Morphin und Codein erhaltenen Mutterlaugen nach Anderson vergleiche S. 1150.

Das Narcotin krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen oder zu Büscheln vereinigten Nadeln, löst sich nicht in kaltem, in etwa 7000 Th. kochendem Wasser, in 300 Th. kaltem und 128 Th. kochendem Weingeist (77 Proc.), in 60 Th. kaltem und 12 Th. kochendem absolutem Weingeist, in 33 Th. kaltem und 19 Th. kochendem Aether, auch in den flüchtigen und den fetten Oelen. — Die Lösungen in Weingeist und Aether schmecken bitter, wirken weniger giftig als Morphin, lenken die Polarisationsebene nach links ab $[\alpha] = - 130^{0},5$, nach Zusatz von Säuren aber nach rechts. — Das Narcotin schmilzt bei 170°, erstarrt wieder bei 130° und zwar krystallinisch, wenn die Abkühlung langsam geschieht, bräunt sich etwas über 170°, bläht sich auf bei 220°, entwickelt Ammoniak und hinterlässt Hemipinsäure — man löst sie in Kalilauge, fällt mit Salzsäure, löst nochmals in Weingeist und fällt mit Wasser; sie ist eine braune, amorphe, in Alkohol mit röthlichgelber, in Alkalien mit gelber Farbe lösliche Masse (Wöhler, Ann. 50, 21). — Narcotin bildet mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt eine rothgelbe, neutrale Flüssigkeit; bei 250° tritt Trimethylamin auf.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Narcotin mit gelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Roth übergeht (Couerbe, Ann. 17, 174). — Beim Erhitzen mit schwach überschüssiger verdünnter Schwefelsäure entsteht eine dunkelgrüne, zuletzt dick werdende Lösung, die sich in kochendem Wasser fast vollständig löst und beim Erkalten ein dunkelgrünes, amorphes, in Weingeist lösliches Pulver von Sulfonarcotid, $C_{46}H_{48}N_2SO_{16}$, abscheidet; von Kalilauge wird es mit brauner Farbe gelöst, von Säuren wieder grün gefällt (vergl. Sulfomorphid S. 1153. Gerhardt und Laurent, Ann. 68, 360).

Mit rother, rauchender Salpetersäure nimmt das Narcotin eine carmoisinrothe Farbe an, bläht sich auf, entwickelt rothe Dämpfe und entzündet sich bald darauf (Mialhe, Ann. 21, 226).

Mit starker Salpetersäure verwandelt sich das Narcotin bei niedriger Temperatur in eine gelbe, harzige Säure, die mit Kalilösung Methylamin entwickelt (Anderson, Ann. 75, 82). Mit verdünnter Salpetersäure auf 49° erwärmt entstehen Teropiammon, Opianaldehyd, Opiansäure, Hemipinsäure und Cotarnin (Anderson, Ann. 86, 187).

Beim Kochen der salzsauren Lösung des Narcotins mit Platinchlorid (Blyth, Ann. 50, 29) oder der schwefelsauren Lösung mit Braun-

stein (Wöhler, Ann. 50, 1) entstehen Cotarnin und Opiansäure. — Hierbei findet zuerst Zersetzung in Cotarnin und Opianaldehyd Statt:

$$\underset{\text{Narcotin.}}{C_{23}H_{25}NO_7} + O = \underset{\text{Cotarnin.}}{C_{13}H_{13}NO_3} + \underset{\text{Opianaldehyd.}}{C_{10}H_{10}O_4} + H_2O;$$

welche sich bei längerer Einwirkung der Reagentien ihrerseits in Apophyllinsäure, $C_8H_7NO_4$, Opiansäure, $C_{10}H_{10}O_5$, und Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6$, verwandeln.

Beim Kochen des schwefelsauren Narcotins mit Bleisuperoxyd unter Zutropfen von Schwefelsäure bleibt nach dem Verdunsten des Filtrats eine braune, amorphe, sehr bittere, leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether lösliche Substanz, Narcotéin, welche ein eigenthümliches Alkali zu sein scheint; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rother, von Salpetersäure mit gelber Farbe gelöst und wieder mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure behandelt verwandelt es sich in Opiansäure (E. Marchand, Berz. Jahresber. 25, 510).

Chlor verwandelt das Narcotin unter Chlorwasserstoffentwickelung in eine braunröthliche, amorphe Masse, die sich in Wasser theilweise mit grüner Farbe löst (Pelletier, Ann. 29, 57).

Das Narcotin verwandelt sich bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Kalilauge in einen öligen, in Wasser leicht löslichen Körper, welcher das Kaliumsalz einer besonderen Säure, der Narcotinsäure, zu sein scheint; die wässrige Lösung scheidet bei anhaltendem Kochen das Narcotin fast vollständig wieder ab, ebenso beim Vermischen mit Salzsäure, oder wenn die mit Wasser vermischte weingeistige Lösung stehen gelassen wird. Die Lösung des narcotinsauren Kaliums in Weingeist lässt beim Verdunsten eine terpentinartige Masse, die auch beim Auflösen des Narcotins in weingeistigem Kali entsteht. Die Narcotinsäure scheint sich von dem Narcotin durch einen Wassergehalt zu unterscheiden, woraus sich die leichte Regeneration des Narcotins erklärt; sie hat noch nicht isolirt werden können (Wöhler, Ann. 50, 25).

Wird das Narcotin mit Kalihydrat auf 220° erhitzt, so entwickeln sich Ammoniak, Methylamin, Aethylamin und Trimethylamin; diese Producte sollen je nach der angewandten Menge Kalihydrat variiren (Wertheim, Ann. 73, 208. Journ. f. prakt. Chem. 53, 431. Hofmann, Ann. 75, 367. Nach Wertheim sollen unter dem Namen Narcotin vier verschiedene homologe Alkaloide vorkommen:

$C_{21}H_{21}NO_7$, Narcotin; $C_{23}H_{25}NO_7$, Aethyl-Narcotin;
$C_{22}H_{23}NO_7$, Methyl-Narcotin; $C_{24}H_{27}NO_7$, Trimethyl-Narcotin).

Das Narcotin reagirt nicht alkalisch, bildet sauer reagirende Salze, deren Lösungen sich beim Abdampfen unter Abscheidung von Narcotin zersetzen.

Salzsaures Narcotin. Feine, büschelförmig vereinigte Nadeln, die sich leicht in Wasser und auch in kochendem Alkohol lösen. — Platinchlorid fällt $C_{23}H_{25}NO_7, HCl, PtCl_2$; der Niederschlag wird leicht von überschüssigem Platinchlorid zersetzt. — Sublimat bringt in der weingeistigen Lösung einen weissen Niederschlag ($C_{23}H_{25}NO_7, HCl, HgCl$?) hervor. — Schwefelsaures Narcotin ist amorph.

Das Narcotin löst sich bei halbstündigem Erhitzen mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, beim Erkalten scheidet sich unverändertes Narcotin ab und beim Verdunsten der Lösung bleibt ein aus Narcotin und jodwasserstoffsaurem Narcotin bestehender Rückstand; Aethyl-Narcotin entsteht nicht (How, Ann. 92, 337).

§. 603. Cotarnin, $C_{13}H_{13}NO_3 + H_2O$. — Es entsteht zugleich mit Opianaldehyd bei Behandlung des Narcotins mit oxydirenden Substanzen und ist von Wöhler (Ann. 50, 19), Blyth (Ann. 50, 36) und Anderson (Ann. 86, 196) untersucht.

Narcotin wird in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach Zusatz von fein zerriebenem Braunstein so lange erhitzt, als noch Gasentwickelung bemerkbar ist; die heiss filtrirte, rothgelbe Flüssigkeit setzt beim Erkalten Krystalle von Opiansäure ab, die Mutterlauge giebt mit Sublimat oder Platinchlorid Niederschläge von Verbindungen dieser Salze mit Cotarnin, die nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser mit heissem Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden; das Filtrat endlich wird nach Zusatz von Barythydrat zur Trockne verdunstet und dem Rückstande mit Weingeist das Cotarnin entzogen. — Das mit verdünnter Salpetersäure bis zur Lösung erwärmte Narcotin scheidet beim Erkalten Teropiammon und die davon filtrirte Flüssigkeit auf Zusatz von Kali Cotarnin ab. — Farblose, sternförmig vereinigte Nadeln, wenig in kaltem Wasser, mehr in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Ammoniak, nicht in Kali löslich; sie schmelzen bei 100° unter Verlust des Krystallwassers und verkohlen in höherer Temperatur unter Verbreitung eines unangenehmen Geruchs. — Das Cotarnin liefert mit verdünnter Salpetersäure Apophyllinsäure, mit concentrirter Oxalsäure. — Die Salze sind meistens leicht löslich.

Salzsaures Cotarnin, $2(C_{13}H_{13}NO_3, HCl) + 5H_2O$, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. — Platinchlorid scheidet aus heisser Lösung beim Erkalten röthlichgelbe, warzige Krystalle, $C_{13}H_{13}NO_3, HCl, PtCl_2$, ab. — Sublimat mit der heissen verdünnten Lösung vermischt bildet ein beim Erkalten in kleinen, gelben Prismen krystallisirendes Salz: $C_{13}H_{13}NO_3, HCl, 2HgCl$.

Beim Erhitzen mit Jodäthyl auf 100° bildet sich nicht Aethyl-Cotarnin, sondern nur nicht krystallisirendes jodwasserstoffsaures Cotarnin (How, Ann. 92, 338).

Narcogenin. — Beim Kochen der salzsauren Lösung des Narcotins mit einem grossen Ueberschuss von Platinchlorid scheiden sich fast immer rothe Krystalle von salzsaurem Cotarnin-Platinchlorid ab, bei Anwendung eines geringen Ueberschusses von Platinchlorid erhielt Blyth (Ann. 50, 44) lange orangegelbe Nadeln: $C_{13}H_{13}NO_3, HCl, PtCl_2 + C_{23}H_{25}NO_7, HCl, PtCl_2$, welche als ein Doppelsalz der Platinverbindungen des Cotarnins und Narcotins betrachtet werden können und sich auch in der That beim Erwärmen mit Ammoniak in sich abscheidendes Narcotin und gelöst werdendes Cotarnin zerlegen. Blyth nimmt in demselben ein eigenthümliches Alkaloid an, welches er Narcogenin nennt.

§. 604. Apophyllensäure, $C_8H_7NO_4$. — Oxydationsproduct des Cotarnins (Wöhler, Ann. 50, 24. Anderson, Ann. 86, 196).

Die salpetersaure Lösung des Cotarnins wird gekocht, bis eine Probe beim Vermischen mit Weingeist und Aether Krystalle absetzt; die ganze Flüssigkeit wird darauf mit Alkohol und Aether vermischt und die nach 24 Stunden auskrystallisirte Apophyllensäure gesammelt. In der Mutterlauge ist Methylamin. — Sie krystallisirt aus heiss gesättigter wässriger Lösung in wasser-

lirt, aus dem Rückstande mit Salzsäure Meconin zugleich mit Opiansäure und Hemipinsäure gefällt und der Niederschlag in heissem Wasser gelöst, aus welchem zuerst das Meconin krystallisirt. — Darstellung aus dem Opium vergleiche dieses.

Das Meconin krystallisirt in glänzenden, weissen Nadeln, die bitter schmecken, unter Wasser bei 77°, für sich bei 110° schmelzen und bei 104°,5 wieder erstarren und bei vorsichtigem stärkerem Erhitzen in schönen Krystallen sublimiren; es löst sich in Weingeist, Aether, Essigsäure, den flüchtigen Oelen, in 22 Th. kochendem und 700 Th. Wasser von 15°,5. Meconin mit Krystallwasser, $2\,C_{10}H_{10}\Theta_4 + H_2\Theta$, schmilzt bei 96°,1 und wurde einmal zufällig erhalten.

Concentrirte Schwefelsäure bildet mit Meconin in der Kälte eine farblose Lösung, die beim Erwärmen Purpurfarbe annimmt und aus der Wasser einen dunkelbraunen Niederschlag abscheidet. — Schwefelsäure und Bleisuperoxyd entwickeln Kohlensäure und in Lösung bleibt eine amorphe Substanz. — Chlor, Brom und Chlorjod bilden Substitutionsproducte, mit Salpetersäure entsteht ein Salpetersäureäther.

Salpetersäure-Meconin (Nitromeconin), $C_{10}H_9N\Theta_6$ $\left(\left.\begin{matrix}C_{10}H_9\Theta_2\\(N\Theta_2)H\end{matrix}\right\}\Theta_2?\right)$ (Anderson l. c.). — Meconin wird in kalter, concentrirter Salpetersäure gelöst, mit Wasser aus der Lösung Salpetersäure-Meconin gefällt und dieses aus Weingeist umkrystallisirt. — Weisse Nadeln oder Prismen, kaum in kaltem, mehr in heissem Wasser, noch mehr in heissem Alkohol und auch in Aether löslich, bei 160° schmelzend, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrend, beim vorsichtigen Erhitzen auf dem Platinblech sich unzersetzt verflüchtigend, beim raschen Erhitzen explodirend.

Auch mit Stearinsäure und Benzoesäure geht das Meconin Verbindungen ein und schliesst sich in diesem Punkte den Alkoholen an (Berthelot, Ann. 112, 363).

Stearinsäure-Meconin, $C_{46}H_{78}\Theta_6$ $\left(\left.\begin{matrix}C_{10}H_8\Theta_2\\(C_{18}H_{35}\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2\right)$. — Meconin wird einige Stunden auf 200° erhitzt, das unverbundene Meconin durch Auskochen mit Wasser, die freie Stearinsäure mit gelöschtem Kalk und Aether entfernt. — Feste, weisse, leicht schmelzbare Verbindung.

Benzoesäure-Meconin, durch Erhitzen des Meconins mit Benzoesäure auf 200° gewonnen, bildet ein Oel, das sich in Aether und Weingeist löst und dessen weingeistige Lösung nach dem Vermischen mit Salzsäure den Geruch nach Benzoeäther entwickelt.

Chlormeconin, $C_{10}H_9Cl\Theta_4$ (Anderson l. c.). — Chlor wird über geschmolzenes Meconin oder in die wässrige Meconinlösung geleitet. — Farblose Nadeln, kaum in kaltem, mehr in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, bei 175° schmelzend und in höherer Temperatur unzersetzt sublimirend.

Brommeconin, $C_{10}H_9Br\Theta_4$ (Anderson). — Es gleicht der vorigen Verbindung und schmilzt bei 167°.

Jodmeconin, $C_{10}H_9J\Theta_4$ (Anderson). — Jod wirkt nicht auf Meconin ein; eine wässrige Lösung des letzteren mit Chlorjod vermischt und

einige Tage an einem warmen Orte stehen gelassen, setzt Krystalle des Jodmeconins ab. — Farblose Nadeln, welche bei 112° schmelzen und sich gegen Lösungsmittel wie das Chlormeconin verhalten.

§. 607. Opiansäure, $C_{10}H_{10}O_5$. — Sie wurde 1842 von Liebig und Wöhler (Ann. 44, 126) aus dem Narcotin durch Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, später von Blyth (Ann. 50, 36) beim Kochen des salzsauren Narcotins mit überschüssiger Platinchloridlösung, von Anderson (Ann. 86, 187) bei Oxydation des Narcotins mit verdünnter Salpetersäure und des Teropiammons mit Kali erhalten. — Man verfährt wie oben bei Darstellung des Meconins aus Narcotin angegeben ist und gewinnt die Opiansäure beim Verdunsten der vom Meconin abfiltrirten Mutterlauge (Anderson). — In überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöstes Narcotin wird mit fein zerriebenem Braunstein so lange gekocht, als sich noch Kohlensäure entwickelt, und filtrirt; die beim Erkalten des Filtrats anschiessende Opiansäure wird mit kaltem Wasser gewaschen, mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium gekocht, daraus wieder mit Salzsäure gefällt und endlich aus heissem Wasser umkrystallisirt (Wöhler, Ann. 50, 1). — Kleine, feine, concentrisch vereinigte Prismen, die schwach bitter schmecken und schwach sauer reagiren, wenig in kaltem, viel mehr in kochendem Wasser und auch in Weingeist und Aether löslich sind; sie schmelzen bei 140° und sind nicht unzersetzt flüchtig. — Die Opiansäure verwandelt sich beim Kochen mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure oder mit Platinchlord in Hemipinsäure, wird von Chlor in ein geschmolzenes Harz verwandelt, liefert mit concentrirter Schwefelsäure einen Farbstoff, der sich vollkommen wie Alizarin

$$(\underset{\text{Alizarin.}}{C_{10}H_6O_3} = \underset{\text{Opiansäure.}}{C_{10}H_{10}O_5} - 2H_2O)$$

verhält, bildet mit Schwefelwasserstoff Sulfopiansäure und mit schwefliger Säure opianschweflige Säure.

Die Salze der Opiansäure sind in Wasser auflöslich.

Das opiansaure Ammonium krystallisirt aus Weingeist in grossen Tafeln. — Opiansaures Blei bildet durchsichtige Krystalle, $C_{10}H_9PbO_5 + H_2O$, oder feine, bündelförmig vereinigte Säulen, $C_{10}H_9PbO_5$. — Opiansaures Silber, $C_{10}H_9AgO_5 + x\,aq$. Durchscheinende, kurze Säulen, mit einem Stich in's Gelbe.

Opiansäure-Aethyläther, $C_{10}H_9(C_2H_5)O_5$. — Er wurde von Wöhler durch Sättigung einer warmen, weingeistigen Lösung der Opiansäure mit schwefliger Säure, von Anderson einmal beim Vermischen einer weingeistigen Lösung des Kaliumsalzes mit Salzsäure gewonnen. — Farblose Nadeln, die leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich sind, für sich und unter Wasser bei 92°,2 schmelzen, zwischen zwei Schalen erhitzt unverändert sublimiren, bei raschem Erhitzen sich in sehr hoher Temperatur zersetzen.

Opianschweflige Säure, $C_{10}H_{10}SO_7$ $\left(\left.\begin{matrix}SO\\(C_{10}H_9O_4)H\end{matrix}\right\}O_2\,?\right)$ (Wöhler, Ann. 50, 10). — Diese Verbindung bildet sich — nach derselben Gleichung, welche S. 275 für die Bildung der aldehydschwefligen Säure gegeben ist — wenn man durch die heisse, wässrige Lösung der Opiansäure schweflige Säure leitet und verdunstet. — Sie bleibt als geruchlose, fein krystalli-

nische Masse, schmeckt bitter, hinterher süsslich, wird beim Uebergiessen mit Wasser milchweiss, löst sich zum Theil unzersetzt und zerfällt zum Theil in Opiansäure und schweflige Säure.

Die Salze werden nicht von Salpetersäure und nur unvollkommen von Chlor zersetzt.

Das Bariumsalz krystallisirt in farblosen, glänzenden Tafeln, die bei 140° das Krystallwasser verlieren und milchweiss werden. — Das Bleisalz, $C_{10}H_9PbSO_7 + 2H_2O$, bildet luftbeständige, farblose Säulen, wird bei 100° milchweiss, verliert bei 130° einen Theil des Krystallwassers und bei 170° den Rest unter Zersetzung.

Sulfopiansäure, $C_{10}H_{10}SO_4$ (Wöhler, Ann. 50, 12). — Durch die auf 70° erwärmte wässrige Lösung der Opiansäure wird anhaltend Schwefelwasserstoff geleitet. — Die Sulfopiansäure scheidet sich als gelbliches Pulver ab, aus weingeistiger Lösung in blassgelben, feinen Säulen, schmilzt bei 100°, zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt und giebt ein gelbes, krystallinisches Sublimat und zerlegt sich in alkalischer Lösung unter Bildung eines Schwefelalkalis. — Die ammoniakalische Lösung der Sulfopiansäure giebt mit Bleizucker und salpetersaurem Silber braungelbe Niederschläge, welche sich bald unter Bildung von Schwefelmetallen zersetzen.

Biopiammon, $C_{20}H_{19}NO_8 \left(\left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_4 \\ C_{10}H_9O_4 \\ H \end{matrix}\right\} N ?\right)$ (Wöhler, Ann. 50, 6). — Die Lösung der Opiansäure in Ammoniak giebt beim Verdunsten in gelinder Wärme eine amorphe, durchsichtige Masse, die beim Erhitzen auf 100° vollständig in Biopiammon übergeht; etwa noch beigemengtes opiansaures Ammonium kann mit kochendem Wasser ausgezogen werden. — Es ist ein blassgelbes, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinendes Pulver, das beim Erhitzen schmilzt ohne zu sublimiren und in kochendem Weingeist langsam, doch in bedeutender Menge löslich ist. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° entstehen Opiansäure und Ammoniak; concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe und auf Zusatz von Wasser wird Opiansäure abgeschieden, beim Kochen mit wässrigem kohlensaurem Kalium löst es sich mit gelber Farbe und entwickelt Ammoniak, Säuren fällen dann ein gelbes, krystallinisches, stickstoffhaltiges Pulver (Xanthogensäure) und beim Erkalten krystallisirt Opiansäure.

Teropiammon, $C_{30}H_{29}NO_{13} \left(\left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_4 \\ C_{10}H_9O_4 \\ C_{10}H_9O_4 \end{matrix}\right\} N + H_2O ?\right)$ (Anderson, Ann. 86, 187). — Es entsteht bei Behandlung des Narcotins mit verdünnter Salpetersäure (vergl. Meconin). — Es krystallisirt in farblosen Nadeln, die wenig in kaltem, mehr in kochendem Weingeist und Aether löslich sind und beim Kochen mit Kali in Opiansäure und Ammoniak zerlegt werden.

§. 608. Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6 + 2H_2O \left(\left.\begin{matrix} C_{10}H_8O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 ?\right)$. — Sie wurde von Wöhler (Ann. 50, 17) bei der Oxydation des Narcotins und der Opiansäure mit Braunstein und Schwefelsäure, oder

Bleisuperoxyd und Salzsäure, von Blyth (Ann. 50, 36 und 43) beim Kochen des salzsauren Narcotins mit überschüssigem Platinchlorid und von Anderson (Ann. 86, 194) bei der Oxydation des Narcotins mit Salpetersäure erhalten. — Man verfährt wie bei der Darstellung des Meconins (siehe dieses) aus Narcotin mit Salpetersäure, fällt die Flüssigkeit, aus der zuerst Meconin, dann Opiansäure herauskrystallisirt sind, mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag von hemipinsaurem Blei mit Schwefelwasserstoff (Anderson). Opiansäure wird mit Wasser und Bleisuperoxyd zum Kochen erhitzt und verdünnte Schwefelsäure tropfenweise hinzugefügt, bis Kohlensäureentwickelung beginnt; nach dem Abkühlen fällt man alles Blei mit Schwefelsäure und verdunstet das Filtrat zur Krystallisation (Wöhler). — Die Hemipinsäure krystallisirt in farblosen Säulen oder flachen Rhomboedern, die an der Luft verwittern, bei 100⁰ das Krystallwasser verlieren, bei 180⁰ schmelzen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren und sich zwischen zwei Schalen wie Benzoesäure sublimiren lassen. Sie ist schwer in kaltem Wasser, mehr in Weingeist und leicht in Aether löslich. — Mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure scheint sie ganz in Kohlensäure und Wasser zu zerfallen. Die Hemipinsäure reagirt stark sauer und ist zweibasisch. — Hemipinsaures Kalium. Das neutrale Salz ist leicht löslich und schwierig krystallisirbar. Das saure Salz, $2(\text{C}_{10}H_9K\Theta_6) + 5H_2\Theta$, bildet dicke, sechsseitige Tafeln, die bei 100⁰ das Krystallwasser verlieren. — Hemipinsaures Blei ist ein weisser Niederschlag. — Hemipinsaures Silber, $\text{C}_{10}H_8Ag_2\Theta_5$, ist ein weisser Niederschlag.

Aethylhemipinsäure, $2(\text{C}_{12}H_{14}\Theta_6) + 3H_2\Theta$ $\left(\begin{matrix}\text{C}_{10}H_8\Theta_4\\(\text{C}_2H_5)H\end{matrix}\right\}\Theta_2\Big)$ (Anderson, Ann. 86, 195). — Sie entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung der Hemipinsäure in absolutem Weingeist und bildet büschelförmig vereinigte Nadeln, die sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen, unter kochendem Wasser schmelzen, in trocknem Zustande aber erst bei 132⁰,2 schmelzen. — Das Bariumsalz besteht aus kleinen Nadelbüscheln, die sich leicht zu zersetzen scheinen.

§. 609. Narcein, $\text{C}_{23}H_{29}N\Theta_9$. — Von Pelletier (Ann. 2, 274) entdeckt, von ihm (Ann. 5, 154; 16, 47) und Anderson (Ann. 86, 179) vorzüglich untersucht. — Darstellung vergleiche S. 1151. — Weisse, aus seideglänzenden, feinen Nadeln bestehende Masse, die wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich ist; die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links $[\alpha] = -6^0,67$. Das Narcein schmilzt bei etwa 92⁰, erstarrt wieder zu einer durchscheinenden, krystallinisch aussehenden Masse und färbt sich bei 110⁰ gelb.

Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit rother, in der Wärme mit grüner Farbe. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure, heisse, verdünnte Säure bildet eine gelbe Lösung, aus der Alkalien ein flüchtiges Alkali entwickeln. — Von Chlor und Brom wird es zerstört. Jod vereinigt sich mit ihm zu einer blauen Verbindung, die von kochendem Wasser und Alkalien zersetzt wird.

Ammoniak und verdünnte Kalilauge lösen es leichter als Wasser, concentrirte Kalilauge scheidet es in der Wärme ölig ab.

Salzsaures Narcein, $\text{C}_{23}H_{29}N\Theta_9, HCl$. Concentrisch vereinigte, sauer reagirende Nadeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. — Pla-

tinchlorid bringt in der Lösung einen aus kleinen Prismen bestehenden Niederschlag hervor: $Є_{23}H_{29}NƟ_9, HCl, PtCl_2$. — Salpetersaures Narcein ist schwer löslich in kaltem Wasser und schiesst aus der heissen Lösung in concentrisch vereinigten Krystallen an. — Schwefelsaures Narcein bildet in kaltem Wasser schwer lösliche, büschelförmig vereinigte Nadeln.

§. 610. Opianin ($Є_{33}H_{36}N_2Ɵ_{10}$?). — Nach Hinterberger (Ann. 82, 319) findet sich dieses Alkaloid im ägyptischen Opium. — Der wässrige Auszug des Opiums wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Wasser und Alkohol ausgewaschen, getrocknet und aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt; beim mehrmaligen Umkrystallisiren bleibt das Morphin in der Mutterlauge.

Das Opianin krystallisirt in langen, diamantglänzenden, dem Narcotin ähnlichen Nadeln, löst sich nicht in Wasser, schwierig in Weingeist und die Lösung schmeckt stark bitter und reagirt alkalisch; Salpetersäure löst es mit gelber, Schwefelsäure, der etwas Salpetersäure zugesetzt ist, mit blutrother Farbe. Das Opianin zeigt dieselbe Wirkung auf den Organismus wie Morphin.

Hinterberger giebt dem Opianin die unzulässige Formel $Є_{33}H_{36}N_2Ɵ_{21}$; Gerhardt (Traité IV, 68) hält das Opianin für unreines Narcotin und wirklich kommen die Eigenschaften und Zusammensetzung des Opianins denen dieses Alkaloids sehr nahe.

Porphyroxin. — Von Merck (Ann. 21, 201) im Opium von Bengalen und Smyrna gefunden, welches fein gepulvert und mit Aether ausgezogen, dann mit etwas Sodalösung digerirt und wieder mit Aether ausgezogen wurde; dieser letzte Auszug wurde verdunstet, der Rückstand mit kalter, verdünnter Salzsäure behandelt, das Filtrat mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag, aus Thebain und Porphyroxin bestehend, nach dem Trocknen in Aether gelöst und die Lösung an der Luft verdunstet, wobei das Thebain sich in Krystallen, das Porphyroxin als Harz abschied. — Dieses krystallisirte in feinen Nadeln, löste sich in Weingeist, Aether und verdünnten Säuren leicht, wurde durch Alkalien aus der sauren Lösung wieder gefällt, reagirte weder sauer noch alkalisch, färbte sich mit concentrirter Schwefelsäure und einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure grün, beim Kochen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure schön purpur- oder rosenroth und wurde aus diesen Lösungen durch Alkalien wieder farblos abgeschieden, löste sich aber jetzt schon in der Kälte in den Säuren mit rother Farbe.

Pseudo-Morphin, $Є_{27}H_{36}N_2Ɵ_7$? (Ann. 16, 49). — Es wurde einige Mal von Pelletier aus dem Opium erhalten, als er den wässrigen Auszug mit Ammoniak fällte, den Niederschlag nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist mit Natronlauge behandelte, die Lösung mit Schwefelsäure, dann mit Ammoniak vermischte, das gefällte Morphin abfiltrirte und die Mutterlauge eindampfte. — Das Pseudo-Morphin krystallisirte in glimmerartigen Blättchen heraus, löste sich in 12,5 Th. kochendem, kaum in kaltem Wasser, in absolutem Alkohol und Aether, mehr in verdünntem Alkohol, leicht in den fixen Alkalien; von verdünnten Säuren wurde es nur wenig, von Eisenchlorid mit blauer Farbe wie das Morphin gelöst; beim Erhitzen zersetzte es sich noch vor dem vollständigen Schmelzen und auf den thierischen Organismus schien es keine giftige Wirkung auszuüben.

Metamorphin (Wittstein und Scharf, Jahresber. 1860, 368). — Das salzsaure Salz ist in den Rückständen, welche bei Behandlung des Opiums mit Kalk und Salmiak bleiben, enthalten. Es ist in 25 Th. kaltem und 2 Th. heissem Wasser, auch in Alkohol, aber nicht in Aether löslich, wird nicht durch kohlensaure oder kaustische Alkalien gefällt und enthält (bei 100° getrocknet) 12,2 Proc. Salzsäure. Die aus dem schwefelsauren Salz durch Digestion mit kohlensaurem Barium und Ausziehen mit Alkohol gewonnene Base krystallisirt in sternförmig vereinigten Prismen, schmeckt nicht bitter, löst sich in etwa 6000 Th. kaltem und 70 Th. kochendem Wasser, in 330 Th. Alkohol (90 Proc.) bei gewöhnlicher Temperatur und in 9 Th. kochendem Alkohol, nicht in Aether; Kalilauge

löst sie leicht, Ammoniak und kohlensaure Alkalien langsamer. Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. bildet damit eine gelbe Lösung, Jodsäure färbt die wässrige Lösung allmälig gelb, Eisenchlorid bewirkt keine Veränderung, Goldchlorid erzeugt eine anfangs gelbliche Trübung, dann flockigen, bräunlichen Niederschlag, aber keine blaue Färbung.

Alkaloide der Chinarinden.

§. 611. Die Chinarinden verdanken ihre fiebervertreibenden Eigenschaften einigen Alkaloiden, von welchen die wichtigsten, Chinin und Cinchonin, 1820 von Pelletier und Caventou entdeckt wurden. Man kennt noch einige mit diesen isomerische Alkaloide, die aber (nach Pasteur, Ann. 88, 211) erst Umsetzungsproducte des Chinins und Cinchonins sind, keineswegs ursprünglich in der Pflanze vorkommen; diese Umsetzung soll schon in der Chinarinde vor sich gehen, wenn dieselbe in der Sonne getrocknet wird, und auch eintreten, wenn eine Lösung des Chinins und Cinchonins in Schwefelsäure einige Stunden dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Die Zusammensetzung dieser Basen ist:

Chinin und Chinidin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$.
Cinchonin und Cinchonidin, $C_{20}H_{24}N_2O$.

Chinin und Chinidin unterscheiden sich von den beiden anderen durch eine weit grössere Löslichkeit in Aether und dadurch, dass sie mit Chlorwasser und Ammoniak eine schön grüne, die letzteren eine nicht charakteristisch gefärbte Lösung geben. Durch Erhitzen der mit etwas Schwefelsäure befeuchteten schwefelsauren Salze kann man aus den vier Alkaloiden noch zwei andere isomere harzige darstellen, das Chinicin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, und Cinchonicin, $C_{20}H_{24}N_2O$.

In den Fabriken wird bei der Darstellung des schwefelsauren Chinins aus den letzten Mutterlaugen ein harziges Product gewonnen, das im Handel unter dem Namen Chinoidin oder Chinidin vorkommt. Dieses kann bei der Fabrikation selbst sich gebildet haben (durch Einwirkung des Sonnenlichts nach Pasteur) und in der That ist daraus das oben angeführte Chinidin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, und Cinchonidin, $C_{20}H_{24}N_2O$, dargestellt; letzteres von Pasteur und von Schwabe (Jahresber. 1860, 362), der es aber βCinchonin nennt. Das Cinchonidin des Handels enthält aber auch zuweilen andere Alkaloide, die vielleicht schon fertig gebildet in dem Chinoidin enthalten waren; so ist von Leers (Ann. 82, 147) daraus ein Alkaloid $C_{18}H_{22}N_2O$ dargestellt, welches er Chinidin nennt (unten ist es unter dem Namen Cinchonidin aufgeführt). Ein seltener nur in einigen Chinarinden angetroffenes Alkaloid ist das Aricin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$. — Endlich sind noch einige unvollkommen untersuchte Alkaloide zu erwähnen, die vielleicht mit einem oder dem anderen der vorhergenannten identisch sind: das Huanokin (Erdmann, Ann. 100, 341) gleicht sehr dem Cinchonin; das Pseudochinin (Mengarduque, Jahresber. 1847 und 1848, 621) ist vielleicht das Cinchonidin von Leers; das Cinchonidin von Wittstein (Jahresber. 1856, 544), welches wenig in der Zusammensetzung, aber bedeutend in den Eigenschaften von dem Cinchonidin Leers' abweicht.

Nie fehlende Bestandtheile der echten Chinarinden scheinen ferner Chinasäure (§. 371) und Chinagerbsäure (§. 359) zu sein.

Zur Erkennung der echten Chinarinden ist deshalb von Stenhouse (Ann. 54, 101) eine Methode vorgeschlagen, die auf dem Vorkommen der Chinasäure beruht: Etwa 8 Gr. der zu prüfenden Rinde kocht man mit wenig Kalkmilch, concentrirt die abgegossene Flüssigkeit und destillirt sie nach Zusatz des halben Gewichts Braunstein und Schwefelsäure in einer Retorte; bei Gegenwart von Chinasäure hat das zuerst übergehende Destillat eine gelbe Farbe, besitzt den charakteristischen Geruch des Chinons und färbt sich auf Zusatz von etwas Ammoniak dunkel.

Von den verschiedenen Methoden zur Prüfung der Chinarinden auf ihren Alkaloidgehalt sollen hier nur einige erwähnt werden. — Nach Rabourdin (Ann. 76, 378) wird die gepulverte Rinde (20 bis 40 Gr.) in einem Verdrängungsapparat mit sehr verdünnter Salzsäure (zweiprocentige) erschöpft, der Auszug mit 5 bis 6 Gr. Aetzkali und 15 Gr. Chloroform geschüttelt, nach einer halben Stunde die überstehende Flüssigkeit abgegossen, das Chloroform einigemal mit Wasser gewaschen und im Wasserbade verdunstet; der Rückstand wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung tropfenweise mit sehr verdünntem Ammoniak vermischt bis eine weisse Trübung entsteht, die beim Umrühren nicht mehr verschwindet, wodurch zuerst das Chinaroth gefällt wird und aus dem farblosen Filtrat mit Ammoniak dann die Basen.

Glénard und Guillermond (Jahresber. 1858, 632; 1860, 672) mengen 10 Gr. der gepulverten Rinde mit dem gleichen Gewicht Kalkhydrat, extrahiren in einem verschlossenen Gefässe mit 100 Gr. wasser- und alkoholfreiem Aether, vermischen 10 Cc. der ätherischen Lösung mit überschüssiger titrirter Schwefelsäure (in 10 Cc. 0,0302 Gr. $SH_2\Theta_4$, entsprechend 0,2 Gr. Chinin) und bestimmen den noch ungesättigten Theil der Säure volumetrisch.

§. 612. Chinin, $\mathrm{C}_{20}H_{24}N_2\Theta_2$. — Es wurde zuerst von Pelletier und Caventou 1820 isolirt. Die procentische Zusammensetzung wurde zuerst von Liebig (Ann. 26, 47) und Regnault (Ann. 26, 11) richtig ermittelt und von ersterem die Formel $\mathrm{C}_{10}H_{12}N\Theta$, von letzterem die Formel $C_{41}H_{25}N_2\Theta_2$ gewählt, welche aber zur Formel Liebig's führt, wenn das richtige Atomgewicht des Kohlenstoffs zur Berechnung genommen wird. Strecker (Ann. 91, 155) bestätigte die von Liebig und Regnault gefundene procentische Zusammensetzung, gab aber für das Molecül die verdoppelte Formel $\mathrm{C}_{20}H_{24}N_2\Theta_2$, wozu er namentlich durch die Zusammensetzung des Methyl- und Aethylchinins geführt wurde; die von Laurent (Ann. 62, 98) gewählte Formel $\mathrm{C}_{19}H_{22}N_2\Theta_2$ wurde durch diese Untersuchungen widerlegt.

Zur Darstellung der Alkaloide schlägt man im Allgemeinen immer denselben Weg ein (vergl. Röttger, Bonnet und Scharlau, Ann. 3, 12): Die gepulverte Chinarinde wird eine Stunde mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht, die Flüssigkeit durch Leinwand colirt und der Rückstand noch zweimal mit verdünnterer Säure ausgekocht; die vereinigten Auszüge vermischt man nach dem Erkalten mit kohlensaurem Natrium in geringem Ueberschuss, lässt den Niederschlag abtropfen, presst ihn ab, trocknet ihn und zieht ihn mit kochendem Alkohol aus; der Auszug setzt nach dem Erkalten oder Abdestilliren eines Theils des Weingeistes einen Theil des Cinchonins ab, während das leichter lösliche Chinin in der Mutterlauge bleibt. Die Trennung beider Alkaloide geschieht am leichtesten durch Verwandlung in die schwefelsauren Salze, von welchen das Chininsalz weit schwerer löslich in kaltem Wasser ist; die alkoholische Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction vermischt und der Weingeist durch Destillation entfernt, worauf beim

Erkalten das schwefelsaure Chinin herauskrystallisirt; die Mutterlauge wird nochmals mit kohlensaurem Natrium gefällt, der Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst und beim Verdunsten zuerst wieder schwefelsaures Chinin gewonnen.

Aus der wässrigen Lösung der Salze wird das Chinin durch Alkalien als käsiger, nach dem Trocknen zerreiblicher Niederschlag gefällt; aus weingeistiger oder ätherischer Lösung setzt es sich beim freiwilligen Verdunsten als Harz ab, aus einer verdünnten, mit überschüssigem Ammoniak vermischten Lösung des schwefelsauren Salzes krystallisirt es nach einiger Zeit in feinen Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser und das frisch gefällte Chinin verwandelt sich an der Luft, wenn es von Zeit zu Zeit mit Wasser befeuchtet wird, in Krystalle mit 1 Mol. Krystallwasser, welche aus Weingeist umkrystallisirt werden können (van Heijningen, Jahresber. 1849, 374. Er nennt diese Modification γChinin). — Es ist sehr bitter, löst sich in etwa 350 Th. kaltem und 400 Th. kochendem Wasser, in 2 Th. kaltem Alkohol, 60 Th. Aether, 6 Th. Chloroform, den flüchtigen und fetten Oelen; die alkoholische Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links: $[\alpha] = -126^0,7$ bei 22^0, weniger in höherer Temperatur, stärker bei Gegenwart von Säuren. — Das Chinin mit 3 Mol. $H_2\Theta$ schmilzt bei 120^0 unter Verlust des Krystallwassers zu einem farblosen Oel, erstarrt beim Erkalten harzig, sublimirt bei sehr vorsichtigem Erhitzen in geringer Menge und verkohlt bei raschem Erhitzen.

Nach Kiessling (Jahresber. 1859, 392) ist das aus dem schwefelsauren Salz mit Ammoniak gefällte und bei 100^0 getrocknete Chinin $\Theta_{20}H_{24}N_2\Theta_2 + 3H_2\Theta$ zusammengesetzt, es soll nach dem Trocknen bei 100^0 beim Erhitzen auf 200^0 nur 2 Proc. Gewichtsverlust erleiden und annähernd bei 196^0 schmelzen.

In concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure löst es sich in der Kälte ohne Färbung. Rauchende Schwefelsäure löst es ebenfalls und nach einiger Zeit bringt Ammoniak keinen Niederschlag mehr hervor; nach dem Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit Baryt und Verdunsten des Filtrats bleibt ein farbloser, durchsichtiger, nicht zerfliesslicher Rückstand von sulfochininsaurem Barium ($\Theta_{40}H_{46}Ba_2N_4S\Theta_7$?), aus welchem mit Schwefelsäure die Sulfochininsäure abgeschieden wird, die fest, unkrystallisirbar, in Wasser und Alkohol löslich und sauer schmeckend ist (Schützenberger, Ann. 108, 353). — Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd entsteht eine rothe Substanz, die zum Theil in Wasser löslich, zum Theil unlöslich ist und aus Alkohol krystallisirt.

Die Lösung des schwefelsauren Chinins entwickelt beim Kochen mit salpetrigsaurem Kalium Stickgas und aus der erkalteten Flüssigkeit fällt Ammoniak einen körnig krystallinischen Niederschlag von Oxychinin, $\Theta_{20}H_{24}N_2\Theta_3$ (bei 150^0); es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, die alkoholische Lösung lässt beim Verdunsten im Wasserbade einen amorphen Rückstand, der sich auf Zusatz von Wasser rasch in kleine Krystallkörner verwandelt, welche bei 100^0 im Krystallwasser schmelzen und es bei 130^0 verlieren; es

schmeckt weniger bitter als Chinin. — Eine Platinverbindung ist $C_{20}H_{24}N_2O_3,2(HCl,PtCl_2)$ zusammengesetzt (Schützenberger, Ann. 108, 351).

Beim Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem Chinin vertheilt ist, entsteht eine rothe Lösung, die sich bei fortgesetztem Einleiten unter Abscheidung einer rothen Substanz entfärbt; diese löst sich in Alkohol und setzt sich daraus bei freiwilligem Verdunsten als körniges, wie es scheint krystallinisches Pulver ab (Pelletier, Ann. 29, 54). Wird zu einer Lösung des schwefelsauren Chinins frisch bereitetes Chlorwasser und dann etwas Ammoniak gesetzt, so entsteht eine grüne Färbung (Brandes, Ann. 29, 56). — Aus der mit Chlorkalk und Salzsäure vermischten Lösung des schwefelsauren Chinins fällt Ammoniak ein grünes Harz, Dalleochin von Köcklin (Centralbl. 1861, 224) genannt; es ist unlöslich in Wasser, Benzol, Terpentinöl und Aether, löslich in Weingeist, schmilzt beim Erhitzen, löst sich in Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure mit brauner Farbe und wird durch Alkalien wieder gefällt, wird von Zinnchlorür entfärbt, durch salpetersaures Silber und Alaun nicht verändert; die weingeistige Lösung färbt Seide grün. — Ist das Ammoniak nicht im Ueberschuss hinzugefügt, so bewirkt Chlorwasser jetzt eine violette, zuletzt rothe Färbung. Versetzt man mit wenig Wasser übergossenes schwefelsaures Chinin mit frischem Chlorwasser bis zur Lösung und mischt zur klaren, gelben Flüssigkeit gepulvertes Ferrocyankalium, so entsteht eine hellrosenrothe, bald tief dunkelroth werdende Färbung (Vogel, Ann. 73, 221; 86, 123). Diese Reactionen dienen zur Erkennung des Chinins.

Beim Auflösen von Zink in einer Lösung des Chinins in überschüssiger Schwefelsäure setzt sich ein zäher, klebriger Körper ab, der sich in Ammoniak nicht löst, sich aus alkoholischer Lösung beim Verdunsten als durchsichtiger, grünlicher, harzartiger Körper abscheidet, bei 35° erweicht, bei 100° vollständig geschmolzen ist, bitter schmeckt, sich auch in Aether löst und mit Chlor und Ammoniak die grüne Färbung wie Chinin giebt. Nach dem Trocknen bei 120° soll die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O_2,2H_2O$, bei 150° $C_{20}H_{24}N_2O_2,H_2O$ sein und in dieser Form sollen mit Säuren Salze entstehen. — Das schwefelsaure Salz krystallisirt schwierig; mit Salzsäure und Platinchlorid entsteht eine Verbindung $C_{20}H_{24}N_2O_2,H_2O,2(HCl,PtCl_2)$, die auch in höherer Temperatur kein Wasser verliert (Schützenberger, Ann. 108, 347).

Das Chinin liefert beim Zusammenreiben mit Jod eine braune, amorphe, dem Jodcinchonin vollkommen gleichende Substanz:

$$2C_{20}H_{24}N_2O_2,J_2\,(?)$$

(Pelletier, Ann. 22, 127).

Ein schwefelsaures Jodchinin, Herapathit, entsteht, wenn zu einer heissen Lösung des schwefelsauren Chinins in concentrirter Essigsäure Jodtinctur getropft wird; nach einigen Stunden setzen sich grosse, dünne Platten ab, die im reflectirten Licht grün, metallisch glänzend erscheinen, im durchfallenden Licht fast farblos sind und wenn zwei Krystalle in der Richtung ihres grössten Durchmessers rechtwinklig auf einander gelegt werden, fast kein Licht durchlassen; sie verhalten sich gegen polarisirtes Licht wie der Turmalin und können häufig zu optischen Zwecken diesen mit Vortheil ersetzen. Sie lösen sich leicht in der Mutterlauge beim Erwärmen auf 80° und setzen sich beim Erkalten wieder ab; in verdünnter Schwefelsäure und

heissem Alkohol sind sie leicht, in Aether und Chloroform nicht löslich; Ammoniak zersetzt sie sogleich und färbt sie orangegelb, aus der Lösung in heissem verdünntem Alkohol oder Essigsäure fällt Stärkekleister das Jod vollständig als Jodstärke; Schwefelwasserstoff in die heisse, essigsaure Lösung geleitet verwandelt das Jod vollständig in Jodwasserstoff und Chlorwasser und schweflige Säure entfärben die Lösung sogleich; nach Entfernung des Jods mit Silberlösung fällt Ammoniak eine Base, die mit dem γ Chinin (siehe oben) viele Aehnlichkeit hat; sie ist löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt aus diesen Lösungen nur schwierig und bildet ein in strahligen Büscheln krystallisirendes schwefelsaures Salz, das sich schon in 3 Th. kochendem Wasser löst und in essigsaurer Lösung mit Jodtinctur wieder die polarisirende Verbindung liefert. Die Zusammensetzung wurde von Herapath zuerst der Formel $Є_{20}H_{24}N_2\Theta_2, J_2, SH_2\Theta_4 + 5H_2\Theta$ (Jahresber. 1852, 532) entsprechend gefunden, später gab er eine ganz andere aber sicher unrichtige Formel ($C_{57}H_{33}N_2O_5, J_2 + S_2H_2O_8 + 5HO$) (Jahresber. 1858, 365).

Das Chinin entwickelt beim Erhitzen mit sehr concentrirter Kalilauge Wasserstoff und Chinolin (§. 588) und im Rückstande scheint Ameisensäure zu sein.

Das Chinin reagirt alkalisch und bildet Salze, die in der Regel in Alkohol sehr leicht, zuweilen auch in Aether, aber in Wasser weniger löslich sind als die Cinchoninsalze.

Salzsaures Chinin. Basisches, $2(Є_{20}H_{24}N_2\Theta_2, HCl) + 3H_2\Theta$. Lange, seideglänzende Nadeln. — Neutrales. Es bildet sich beim Auflösen des Chinins in einem grossen Ueberschuss von Salzsäure, wird aber durch Wasser wieder in das basische Salz verwandelt. — Platinchlorid fällt eine hellgelbe, flockige Verbindung, die nach einiger Zeit orangefarben und krystallinisch wird: $Є_{20}H_{24}N_2\Theta_2, 2(HCl, PtCl_2) + H_2\Theta$. — Weingeistige Sublimatlösung erzeugt in der weingeistigen Lösung des salzsauren Chinins nach einiger Zeit einen körnigen krystallinischen Niederschlag: $Є_{20}H_{24}N_2\Theta_2, 2(HCl, HgCl)$.

Salpetersaures Chinin, $Є_{20}H_{24}N_2\Theta_2, NH\Theta_3$. Rhombische Tafeln, die sich beim Zersetzen des schwefelsauren Salzes mit salpetersaurem Barium bilden. — Die Lösung des Chinins in Salpetersäure giebt beim Abdampfen Oeltropfen, die unter Wasser nach einiger Zeit krystallisiren. — Schwefelsaures Chinin. Basisches, $2Є_{20}H_{24}N_2\Theta_2, SH_2\Theta_4 + 7H_2\Theta$. Kleine, leichte Nadeln oder Blättchen, welche an der Luft verwittern und $6H_2\Theta$, bei 120° das Krystallwasser vollständig verlieren, sich in 740 Th. kaltem, in 30 Th. kochendem Wasser, in 60 Th. kaltem, in weniger kochendem Alkohol, nicht in Aether lösen; die Lösung reagirt alkalisch und schillert nach Zusatz von Schwefelsäure blau. Bei 100° phosphorescirt das schwefelsaure Chinin, in höherer Temperatur schmilzt es. — Das γ Chinin giebt mit Schwefelsäure ein Salz: $2Є_{20}H_{24}N_2\Theta_2, SH_2\Theta + H_2\Theta$ (van Heijningen, Jahresber. 1849, 374). — Das schwefelsaure Chinin wird vorzugsweise in der Medicin angewandt und ist wegen seines hohen Preises zuweilen verfälscht. Beimengungen von Borsäure, Salicin, Stärke u. s. w. sind leicht zu entdecken, aber mehr Umstände macht schon die Auffindung von schwefelsaurem Cinchonin, von welchem jedoch 2 bis 3 Proc. in jedem käuflichen schwefelsauren Chinin vorkommen. Nach Liebig wird 1 Gr. des zu prüfenden schwefelsauren Chinins in einem Probirröhrchen mit 12 Gr. (mit Wasser gewaschenem) Aether und 1 oder 2 Gr. Ammoniak geschüttelt; es entstehen zwei Schichten, von welchen die untere wässrige schwefelsaures Ammonium, die obere ätherisches Chinin enthält; ist Cinchonin zugegen, so sammelt es sich als Niederschlag (weil es in Aether weniger löslich ist als das Chinin) auf der wässrigen Schicht an. — Neutrales, $Є_{20}H_{24}N_2\Theta_2, SH_2\Theta_4 + 7H_2\Theta$. Kleine na-

delförmige Krystalle, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. — Sulfocyansaures Chinin, $C_{20}H_{24}N_2\Theta_2, 2CyHS$. Schöne, citronengelbe Krystalle, welche sich beim Vermischen des schwefelsauren Chinins mit sulfocyansaurem Kalium bilden; die Lösung giebt mit Sublimat und Cyanquecksilber Niederschläge. — Oxalsaures Chinin. Basisches, $2C_{20}H_{24}N_2\Theta_2, C_2H_2\Theta_4$. Der von oxalsaurem Ammonium in einer essigsauren Chininlösung hervorgebrachte Niederschlag setzt sich aus der Lösung in kochendem Weingeist in kleinen feinen Nadeln ab. — Neutrales. In Wasser leicht lösliche Nadeln.

Weinsaures Chinin. Basisches, $2C_{20}H_{24}N_2\Theta_2, C_4H_6\Theta_6$. Weisses, schwer lösliches Krystallpulver, welches neutrales weinsaures Kalium aus der Lösung des schwefelsauren Chinins fällt. — Neutrales, $C_{20}H_{24}N_2\Theta_2, C_4H_6\Theta_6 + H_2\Theta$. Krystallisirt beim Verdunsten der Lösung des Chinins in überschüssiger Weinsäure. Rechts- und Linksweinsäure liefern Salze, die dieselbe Zusammensetzung besitzen und bei 160° das Krystallwasser verlieren, in der Krystallform aber abweichen.

Methylchinin. — Das Jodür, $C_{20}H_{24}(CH_3)N_2\Theta_2J$, setzt sich in nadelförmigen Krystallen aus der mit Jodmethyl vermischten ätherischen Lösung des Chinins ab (Strecker, Ann. 91, 163).

Aethylchinin. — Das Jodür, $C_{20}H_{24}(C_2H_5)N_2\Theta_2J$, wird mit Jodäthyl wie die entsprechende Methylverbindung dargestellt; es bildet farblose, seideglänzende, sehr bitter schmeckende Nadeln, färbt sich bei 110° ohne Gewichtsverlust gelblich und schmilzt in höherer Temperatur, löst sich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser, auch in Alkohol, aber nicht in Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Kali oder Ammoniak keinen Niederschlag, setzt auf Zusatz von Silberoxyd Jodsilber ab und das stark alkalisch reagirende Filtrat lässt beim Verdunsten im Vacuum einen amorphen, allmälig hart werdenden Rückstand. Dieser, wahrscheinlich Aethylchininoxydhydrat, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, wird aus der weingeistigen Lösung durch Aether als Syrup gefällt, der sich allmälig in farblose Krystallnadeln verwandelt; bei 120° zersetzt er sich unter Verbreitung eines Geruchs nach Chinolin und wird in Wasser unlöslich, mit Säuren bildet er meistens krystallisirbare Salze. — Die mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction vermischte Lösung lässt beim Verdunsten im Wasserbade einen Syrup, der sich beim Uebergiessen mit absolutem Alkohol in ein Haufwerk von Krystallnadeln verwandelt, deren Zusammensetzung $C_{20}H_{24}(C_2H_5)N_2\Theta_2, SH\Theta_4 + 2H_2\Theta$ ist. Bei Zersetzung des Jodürs mit schwefelsaurem Silber entsteht ein weit schwerer lösliches Salz $2(C_{20}H_{24}(C_2H_5)N_2\Theta_2), S\Theta_4 + 8H_2\Theta$. — Das Chlorür, $C_{20}H_{24}(C_2H_5)N_2\Theta_2Cl$, krystallisirt in Nadeln und Platinchlorid bringt in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung einen aus heissem Wasser in undeutlichen Krystallen anschiessenden Niederschlag hervor:

$$C_{20}H_{24}(C_2H_5)N_2\Theta_2Cl, HCl, 2PtCl_2$$

(Strecker l. c.).

Benzoylchinin, $C_{20}H_{23}(C_7H_5\Theta)N_2\Theta_2$. — Bei 130° getrocknetes Chinin löst sich in Chlorbenzoyl mit Wärmeentwickelung unter Bildung von salzsaurem Benzoylchinin, das sich leicht in Wasser löst und dann mit Ammoniak einen farblosen, amorphen Niederschlag von Benzoylchinin giebt; es färbt sich mit Chlor und Ammoniak grün wie das Chinin und bildet mit Platinchlorid eine Verbindung $C_{20}H_{23}(C_7H_5\Theta)N_2\Theta_2, 2(HCl, PtCl_2)$.

Chloracetyl liefert mit Chinin ein basisches, halbflüssiges Derivat, in welchem 1 At. H des Chinins durch Acetyl, $C_2H_3\Theta$, substituirt ist (Schützenberger, Ann. 108, 352).

§. 613. Chinidin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O$. — Bei der Fabrikation des schwefelsauren Chinins bleibt zuletzt eine braune Mutterlauge, aus welcher kohlensaure Alkalimetalle einen bräunlichen, in gelinder Wärme harzartig zusammenballenden Niederschlag fällen, von welchem schon Sertürner, Henry und Delondre (Ann. 12, 250) u. A. anführten, dass er basische Eigenschaften besitze und fiberwidrig wirke; Liebig (Ann. 58, 348) stellte die Isomerie dieser Substanz — Chinoidin genannt — mit dem Chinin fest und van Heijningen (Ann. 72, 302; der sie βChinin nannte) erhielt sie zuerst krystallisirt. Pasteur (Ann. 88, 210) zeigte endlich, dass das käufliche Chinoidin häufig ausser Chinidin auch Cinchonidin enthalte. — Das Chinoidin des Handels bildet unregelmässige Massen oder viereckige Tafeln, von brauner oder schwarzbrauner Farbe, wird in der warmen Hand weich und biegsam, löst sich in 2 Th. Alkohol, auch in Aether und den verdünnten Säuren. Um daraus krystallisirtes Chinidin darzustellen, wird es in möglichst wenig Aether gelöst, die braune Lösung filtrirt, mit Thierkohle entfärbt und mit $^1/_{10}$ Vol. Alkohol von 90 Proc. vermischt; bei freiwilligem Verdunsten scheiden sich Krystalle des Chinidins ab, die nach dem Waschen mit Alkohol rein sind. — Es krystallisirt aus der warmen ätherischen Lösung in grossen, wasserhellen Säulen, die an der Luft ohne zu zerfallen undurchsichtig werden, bei 130° wasserfrei sind, bei 160° schmelzen, wieder zu einer farblosen harzartigen Masse erstarren, sich in 1500 Th. kaltem und 750 Th. kochendem Wasser, in 45 Th. kaltem absolutem Alkohol, in 3,7 Th. warmem, gewöhnlichem Weingeist und in 90 Th. kaltem Aether lösen. Die Lösung in absolutem Alkohol lenkt die Polarisationsebene nach rechts.

Mit Chlorwasser und Ammoniak färbt sich das Chinidin wie das Chinin grün.

Beim Vermischen der sauren Lösung des schwefelsauren Chinidins mit Jodtinctur bilden sich mehrere Verbindungen. Wird die verdünnte Lösung mit $^1/_3$ bis $^1/_2$ Vol. Weingeist auf 71° bis 82° erwärmt und mit geringen Mengen Jodtinctur vermischt, so bilden sich lange, granatrothe, optisch indifferente Prismen; wird eine concentrirte Lösung mit 30 bis 40 Vol. Weingeist auf 71° erwärmt und mit Jodtinctur vermischt, so bilden sich lange, nadelförmige, optisch wirksame Krystalle. Die Zusammensetzung beider Verbindungen ist noch nicht festgestellt (Herapath, Jahresber. 1858, 366 und 368. Vergl. schwefelsaures Jodchinin S. 1172).

Das Chinidin bildet basische und neutrale Salze; das oxalsaure, weinsaure und essigsaure sind leichter, das salzsaure und salpetersaure Salz schwerer löslich als die entsprechenden Chininsalze.

Salzsaures Chinidin. Basisches, $C_{20}H_{24}N_2O_2,HCl + H_2O$. Durchsichtige, weisse Krystalle. — Das neutrale Salz, $C_{20}H_{24}N_2O_2,2HCl$, bildet sich beim Ueberleiten von Salzsäuregas über Chinidin und lässt sich aus Wasser umkrystallisiren. — Die Platinverbindung, $C_{20}H_{24}N_2O_2,2(HCl,PtCl_2) + 2H_2O$, verliert bei 100° das Krystallwasser. — Jodwasserstoffsaures Chinidin. Basisches, ist nach de Vry (Jahresber. 1857, 403) so schwer löslich in Wasser, dass es zur Unterscheidung des Chinidins von den anderen Chinabasen dienen kann; es bedarf 1250 Th. Wasser von 15° zur Lösung und setzt sich aus heiss gesättigter Lösung in kleinen, weissen Krystallen ab. — Schwefelsaures Chinidin. Basisches, $2(C_{20}H_{24}N_2O_2),SH_2O_4 + 6H_2O$. Es gleicht dem Chininsalz, ist aber wolliger und löst sich bei 10° in 350 Th.

Wasser und 32 Th. absolutem Alkohol. Das Salz soll sich in heissem Wasser mit grünlicher Farbe lösen. — Das neutrale Salz bildet leicht lösliche Krystalle.

Aethylchinidin. — Das Jodür krystallisirt in seideglänzenden Nadeln aus einer mit ätherischer Jodäthyllösung vermischten weingeistigen Chinidinlösung (Herapath, Journ. f. prakt. Chem. 76, 366).

§. 614. Chinicin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$ (Pasteur, Ann. 88, 209). — Schwefelsaures Chinin, das mit etwas Wasser und Schwefelsäure befeuchtet ist, bleibt nach dem Austreiben des Wassers geschmolzen und verwandelt sich bei drei- bis vierstündigem Erhitzen auf 120° bis 130° in schwefelsaures Chinicin. — Das Chinicin ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, lenkt die Polarisationsebene schwach nach rechts und scheidet sich aus seinen Lösungen als flüssiges Harz ab. Es schmeckt sehr bitter und wirkt fieberwidrig.

§. 615. Cinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O$. — Es wurde zugleich mit dem Chinin entdeckt und seine Formel zuerst von Regnault (Ann. 26, 15) festgestellt, später durch Analysen von Hlasiwetz (Ann. 77, 49) bestätigt (Laurent [Ann. 62, 99] gab die Formel $C_{19}H_{22}N_2O$). — Darstellung vergleiche Chinin. — Das Cinchonin krystallisirt beim langsamen Verdunsten der weingeistigen Lösung in farblosen, glänzenden, vierseitigen Säulen oder Nadeln, löst sich nicht in kaltem, in etwa 2500 Th. kochendem Wasser, kaum in Aether, in 30 Th. heissem Alkohol, in 40 Th. Chloroform und den flüchtigen und fetten Oelen in geringer Menge. Die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab, Säuren vermindern das Rotationsvermögen: $[\alpha] = + 190^0,4$ für eine mit Salzsäure vermischte weingeistige Lösung. Es schmeckt bitter und scheint weniger fieberwidrig zu wirken, als das Chinin. — Das Cinchonin schmilzt bei 165°, erstarrt wieder krystallinisch, sublimirt in höherer Temperatur zum Theil wollig krystallinisch und in einem Strom Wasserstoff oder Ammoniak in ausgezeichneten zolllangen, glänzenden Prismen (Hlasiwetz l. c.).

Gegen rauchende Schwefelsäure verhält es sich ebenso wie das Chinin (S. 1171).

Beim Kochen der Lösung mit Bleisuperoxyd entsteht eine rothe, noch nicht untersuchte Substanz. — Von Braunstein und Schwefelsäure, übermangansaurem Kalium, Salpetersäure, Phosphorchlorid, heisser saurer Platinchloridlösung, Emulsin u. s. w. wird es nicht verändert (Hlasiwetz). Salpetrige Säure verwandelt das Cinchonin in eine dem Chinin isomere Substanz, $C_{20}H_{24}N_2O_2$ (Schützenberger, Ann. 108, 347). Mit Wasserstoff im Entstehungszustande zusammengebracht (vergl. Chinin) entsteht eine nicht krystallisirbare, nicht bitter schmeckende, in Alkohol und Aether in der Kälte leicht lösliche Substanz, die bei 120° getrocknet $C_{20}H_{24}N_2O, 2H_2O$, bei 150° getrocknet $C_{20}H_{24}N_2O, H_2O$ zusammengesetzt ist und in dieser Zusammensetzung mit den Säuren Salze bildet. — Das bei 100° getrocknete Platinsalz ist

$$C_{20}H_{24}N_2O, H_2O, 2(HCl, PtCl_2)$$

zusammengesetzt (Schützenberger, Ann. 108, 348). — Mit Chlorwasser und Ammoniak giebt es nicht, wie das Chinin, eine grüne Färbung.

Wird durch Wasser, in welchem Cinchonin vertheilt ist, Chlorgas geleitet, so findet Einwirkung Statt, aber weniger energisch, als beim Chinin; es entsteht eine rothe, nicht grün werdende Auflösung und es setzt sich eine flockige Materie ab (Pelletier, Ann. 29, 56).

Chlor scheidet aus der warmen concentrirten Lösung des salzsauren Cinchonins ein schweres, krystallinisches Pulver von salzsaurem Bichlorcinchonin, $C_{20}H_{22}Cl_2N_2O, 2HCl_2$, ab, das in Wasser schwer und in etwa 50 Th. Alkohol löslich ist. Aus der Lösung desselben in heissem Wasser fällt Ammoniak Bichlorcinchonin, $C_{20}H_{22}Cl_2N_2O$, in Flocken, welches aus der Lösung in heissem Weingeist in mikroskopischen Nadeln krystallisirt und bei der Destillation mit Kali chlorfreies Chinolin liefert (Laurent, Ann. 69, 9).

Brom auf feuchtes salzsaures Cinchonin gegossen verwandelt es in die salzsauren Verbindungen von Bromcinchonin, $C_{20}H_{23}BrN_2O$, und Sesquibromcinchonin, das wohl als eine Verbindung von Brom- und Bibromcinchonin, $C_{20}H_{23}BrN_2O, C_{20}H_{22}Br_2N_2O$, angesehen werden kann. Man wäscht das Product mit wenig kaltem Weingeist, behandelt es mit wenig kochendem Weingeist, vermischt die decantirte Lösung mit Ammoniak und verdampft einen Theil des Alkohols, worauf beim Erkalten das Bromcinchonin herauskrystallisirt. — Das salzsaure Bromcinchonin, $C_{20}H_{23}BrN_2O, 2HCl$, gleicht dem entsprechenden Cinchoninsalz und giebt mit Platinchlorid ein gelbes Pulver, $C_{20}H_{23}BrN_2O, 2(HCl, PtCl_2)$. — Das salzsaure Sesquibromcinchonin bleibt beim Behandeln des Products aus Brom und feuchtem salzsaurem Cinchonin mit wenig kochendem Weingeist ungelöst, es wird in kochendem Wasser gelöst und mit Ammoniak Sesquibromcinchonin gefällt, das aus heissem Alkohol in sehr feinen Nadeln krystallisirt; schwach bitter schmeckt, beim Erhitzen schmilzt und sich plötzlich aufbläht und schwärzt. — Die salzsaure Verbindung, $(C_{20}H_{23}BrN_2O, C_{20}H_{22}Br_2N_2O), 4HCl$, setzt sich in rhombischen Tafeln ab, wenn zur Lösung des Sesquibromcinchonins in Weingeist überschüssige Salzsäure gefügt wird; mit Platinchlorid giebt es einen blassgelben Niederschlag, $(C_{20}H_{23}BrN_2O, C_{20}H_{22}Br_2N_2O), 4(HCl, PtCl_2)$. Wird das salzsaure Sesquibromcinchonin mit Weingeist zum Kochen erhitzt, Ammoniak zugefügt und zur Lösung Salzsäure gesetzt, so krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung, $(C_{20}H_{23}BrN_2O, C_{20}H_{22}Br_2N_2O), 2HCl, 2HBr$, in kleinen, rhombischen Tafeln (Laurent l. c.).

Das salzsaure Cinchonin verwandelt sich beim Erwärmen mit überschüssigem Brom und wenig Wasser in Bibromcinchonin, $C_{20}H_{22}Br_2N_2O$. — Die Lösung des Products in kochendem Wasser wird mit Alkohol vermischt, erwärmt und mit Ammoniak neutralisirt, es scheidet sich beim Erkalten das Bibromcinchonin ab. — Blättrige farblose Nadeln, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol, bei 200° unter Aufblähen sich schwärzend; beim Verdunsten einer Lösung krystallisiren rectanguläre Oktaeder mit 1 Mol. Krystallwasser. — Salzsaures Bibromcinchonin, $C_{20}H_{22}Br_2N_2O, 2HCl$, ist in Wasser wenig löslich und scheidet sich beim Erkalten einer kochenden Lösung in kurzen Prismen oder rhombischen Tafeln ab (Laurent, Ann. 72, 305).

Beim Zusammenreiben des Cinchonins mit seinem halben Gewichte Jod und Lösung des Productes in warmem Alkohol setzen sich beim Verdunsten safrangelbe Blättchen von Jodcinchonin, $2C_{20}H_{24}N_2O, 2J$,

ab; es ist nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, erweicht bei 25°, ist bei 80° geschmolzen und wird durch verdünnte Säuren und Alkalien allmälig zersetzt (Pelletier, Ann. 22, 125).

Die Lösung des schwefelsauren Cinchonins in einem warmen Gemisch von Alkohol und Essigsäure setzt nach dem Vermischen mit Jodtinctur lange Nadeln von schwefelsaurem Jodcinchonin ab, die im durchfallenden Lichte purpurroth, im reflectirten dunkelpurpurblau erscheinen; ihre Zusammensetzung ist noch nicht festgestellt (Herapath, Jahresber. 1858, 367. Vergl. die entsprechende Chininverbindung).

Das Cinchonin entwickelt bei der Destillation mit Kali Chinolin (§. 588).

Das Cinchonin reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren Salze, die den Chininsalzen gleichen, aber in Wasser und Alkohol leichter löslich sind.

Salzsaures Cinchonin. Basisches, $C_{20}H_{24}N_2O, HCl$. Cinchonin wird genau mit Salzsäure neutralisirt. Glänzende Prismen oder Nadeln, schon unter 100° schmelzend. — Neutrales, $C_{20}H_{24}N_2O, 2HCl$. Das mit etwas überschüssiger Salzsäure übergossene Cinchonin wird in verdünntem Weingeist gelöst, woraus sich beim Verdunsten Tafeln absetzen. — Platinchlorid bringt in der Lösung dieses Salzes einen hellgelben Niederschlag, $C_{20}H_{24}N_2O, 2(HCl, PtCl_2)$, hervor, der aus der Lösung in heissem Wasser sich in orangefarbenen Krystallen absetzt. — Weingeistige Lösungen von salzsaurem Cinchonin und Sublimat mit einander vermischt erstarren nach einiger Zeit zu einem aus Nadeln bestehenden Magma: $C_{20}H_{24}N_2O, 2(HCl, HgCl)$. — Salpetersaures Cinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O, NHO_3 + H_2O$, setzt sich aus der concentrirten Lösung in Oeltropfen ab, die sich nach einigen Tagen unter Wasser in Prismen verwandeln. — Schwefelsaures Cinchonin. Basisches, $2(C_{20}H_{24}N_2O), SH_2O + 2H_2O$. Harte, glasglänzende Prismen, etwas unter 100° schmelzend und bei 120° das Krystallwasser verlierend; sie lösen sich in 54 Th. kaltem Wasser, 6,5 Th. kaltem Weingeist von 80 Proc., in 11,5 Th. kaltem Weingeist von 98 Proc., nicht in Aether. — Neutrales, $C_{20}H_{24}N_2O, SH_2O_4 + 3H_2O$. Oktaedrische Krystalle, die in warmer trockner Luft verwittern, sich bei 14° in 46 Th. Wasser, 90 Th. Weingeist von 85 Proc. und 100 Th. absolutem Alkohol, nicht in Aether lösen.

Ferrocyancinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O, 4HCy, 2FeCy$, bildet sich als gelber, flockiger Niederschlag, wenn zu einer schwach sauren Lösung des Cinchonins Ferrocyankalium gesetzt wird; er verwandelt sich nach einiger Zeit von selbst in glänzende Krystalle, löst sich beim Erwärmen in der Flüssigkeit und scheidet sich beim Erkalten wieder in Krystallen aus. Dieses Verhalten kann zur Erkennung des Cinchonins dienen (Seligsohn, Centralbl. 1861, 231).

Oxalsaures Cinchonin. Basisches. Oxalsaures Ammonium bringt in der Lösung eines Cinchoninsalzes einen Niederschlag hervor, der sich nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser löst. — Neutrales ist leichter löslich.

Weinsaures Cinchonin. Basisches, $2(C_{20}H_{24}N_2O), C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Büschelförmig vereinigte, in Wasser wenig lösliche Nadeln. — Neutrales. Das rechtsweinsaure Salz, $C_{20}H_{24}N_2O, C_4H_6O_6 + H_2O$, durch Lösen gleicher Aequivalente Weinsäure und Cinchonin in heissem Wasser dargestellt, krystallisirt beim Erkalten in sternförmig vereinigten, glänzenden Nadeln, die bei 100° das Krystallwasser verlieren, bei 120° sich roth färben und anfangen zu schmelzen; es ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, reagirt neutral und lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. — Das linksweinsaure Salz, $C_{20}H_{24}N_2O, C_4H_6O_6 + H_2O$, verliert bei 100° sein Krystallwasser, löst sich wenig in Alkohol und Wasser, reagirt in wässriger Lösung sauer, in

weingeistiger neutral und die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab.

Methylcinchonin (Stahlschmidt, Ann. 90, 218). — Das Jodür, $(C_{20}H_{24}(CH_3)N_2OJ$, entsteht beim Uebergiessen des Cinchonins mit Jodmethyl unter Wärmeentwickelung und krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, glänzenden Nadeln. Alkalien zersetzen es nicht; Silberoxyd scheidet aus der Lösung Jodsilber ab und das Filtrat (Methylcinchoninoxydhydrat enthaltend) färbt sich beim Abdampfen dunkel und hinterlässt eine braune, krystallinische Masse, die beim Lösen in Wasser braune Oeltropfen absetzt. Die Salze sind schwierig krystallisirbar und leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das Chlorür giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag $C_{20}H_{24}(CH_3)N_2OCl, HCl, 2PtCl_2 + H_2O$.

Benzoylcinchonin, $C_{20}H_{23}(C_7H_5O)N_2O$. — Cinchonin löst sich in Chlorbenzoyl unter Wärmeentwickelung und nach dem Erwärmen gesteht das Ganze zu einer krystallinischen Masse von salzsaurem Benzoylcinchonin: $C_{20}H_{23}(C_7H_5O)N_2O, HCl$. — Es löst sich leicht in Wasser und Ammoniak fällt aus der Lösung das Benzoylcinchonin als klebrige, nach dem Erkalten erhärtende Masse; es ist nicht krystallisirbar, leicht löslich in Alkohol und Aether, ohne Geschmack, liefert mit Natronkalk erhitzt Benzol und mit den Säuren leicht lösliche Salze. — Das bei 140° getrocknete Platinsalz ist

$$C_{20}H_{23}(C_7H_5O)N_2O, 2(HCl, PtCl_2)$$

zusammengesetzt.

Chloracetyl giebt mit Cinchonin halbflüssiges Acetylcinchonin (Schützenberger, Ann. 108, 352).

Huanokin. — In einer China de Huanuco plana fand Erdmann (Ann. 100, 341) dieses Alkaloid, welches nach Gössmann's Untersuchungen isomerisch, nach de Vry (Jahresber. 1857, 404) sogar identisch mit dem Cinchonin ist. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glänzenden Krystallen, ist ohne Geschmack, wirkt fieberwidrig, reagirt alkalisch, ist ohne Zersetzung schmelzbar und erstarrt wieder krystallinisch, sublimirt bei stärkerem Erhitzen, löst sich bei 17° in 400 Th., bei Siedhitze in 110 Th. Alkohol von 80 Proc., bei 17° in 600 Th., bei Siedhitze in 470 Th. Aether, kaum in Wasser. Das schwefelsaure Salz ist kaum löslich in Wasser, das salzsaure Salz ist leicht löslich und krystallisirt in grossen, klaren Prismen.

§. 616. βCinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O$ (Schwabe, Jahresber. 1860, 362). — Es kommt in dem in Alkohol schwer löslichen Theil des käuflichen Chinoidins vor. — Dieser wird in Schwefelsäure aufgenommen, die Lösung mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Wasser und kaltem Weingeist gewaschen, nochmals in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung zur Krystallisation gebracht; aus dem schwefelsauren Salz wird mit Ammoniak die Base gefällt. — Das βCinchonin krystallisirt aus der Lösung in siedendem Alkohol ohne Krystallwasser, schmilzt bei 150°, löst sich nicht in kaltem, kaum in kochendem Wasser, in 173 Th. kaltem und 43 Th. kochendem Alkohol, in 378 Th. Aether und 268 Th. Chloroform; die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Der durch ätzende und kohlensaure Alkalien in den Salzen hervorgebrachte Niederschlag löst sich etwas im Ueberschuss des Fällungsmittels. Mit Chlorwasser und Ammoniak entsteht keine grüne Färbung; mit Chlor-

wasser und Kaliumeisencyanür entsteht eine rothe, mit Ammoniak grün werdende Färbung (Chinin giebt unter denselben Umständen eine dunkelrothe Färbung, Cinchonin bleibt gelb). Selbst aus saurer Lösung setzen sich die Salze des βCinchonins nur mit 1 Mol. Säure ab. — Salzsaures βCinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O, HCl + 2H_2O$. Krystalle, die in 22 Th. kaltem, 3,2 Th. kochendem Wasser, in 1 Th. kaltem und $1/5$ Th. siedendem Alkohol löslich sind. Mit Platinchlorid entsteht eine aus heissem Alkohol krystallisirende Verbindung, $C_{20}H_{24}N_2O, 2(HCl, PtCl_2)$. — Schwefelsaures βCinchonin, $2(C_{20}H_{24}N_2O), SH_2O_4 + 2H_2O$. Das Salz löst sich in 75 Th. kaltem und 14 Th. kochendem Wasser, in 13,6 Th. kaltem und 1,5 kochendem Alkohol von 80 Proc., nicht in Aether. Die verdünnte Lösung schillert stark. Jodtinctur mit der Lösung des schwefelsauren Salzes in Essigsäure vermischt veranlasst die Bildung von Krystallen des schwefelsauren Jod-βCinchonins.

§. 617. Cinchonicin, $C_{20}H_{24}N_2O$ (Pasteur, Ann. 88, 209). — Es wird aus dem Cinchonin (oder Cinchonidin, siehe dieses) wie das Chinicin aus dem Chinin (§. 614) dargestellt. — Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und scheidet sich aus seinen Lösungen als flüssiges Harz ab. Die Polarisationsebene lenkt es schwach nach rechts.

§. 618. Cinchonidin. — Von Winckler wurde 1848 (Repert. d. Pharm. 48, 384; 49, 1) in einer der China huamalies ähnlichen Rinde und in der China Maracaibo ein neues Alkaloid entdeckt, welches später auch mit wenig Chinin in der China Bogota gefunden wurde. Genauer untersucht wurde es zuerst von Leers (Ann. 82, 147), der aus seinen gut stimmenden Analysen die Formel $C_{18}H_{22}N_2O$ ableitete, welche später von Stahlschmidt (Ann. 90, 221) durch die Analyse des Methylcinchonidins bestätigt wurde. Pasteur (Ann. 88, 210) machte die Beobachtung, dass das unter dem Namen Chinidin bekannte Alkaloid in der Regel noch ein anderes Alkaloid, das Cinchonidin beigemengt enthalte: Wenn käufliches Chinidin umkrystallisirt und dann der warmen Luft ausgesetzt wird, so verwittern alsbald die Krystalle des eigentlichen Chinidins und stechen mattweiss gegen die klar gebliebenen Cinchonidinkrystalle ab. Dieses Cinchonidin fand Pasteur isomerisch mit dem Cinchonin und verwandelte es durch Erhitzen des schwefelsauren Salzes in das Cinchonicin. Gerhardt (Traité 4, 138) verwirft die von Leers gegebene Formel vollständig und führt für das Cinchonidin die Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ an. Offenbar hatten aber Leers (und Stahlschmidt) und Pasteur ganz verschiedene Alkaloide unter Händen und wahrscheinlich ist das von Pasteur untersuchte Cinchonidin mit dem von Schwabe beschriebenen βCinchonin (siehe oben) identisch. Im Folgenden ist das von Leers untersuchte Cinchonidin (von ihm aber Chinidin genannt) beschrieben.

Die Darstellung aus der China Bogota geschieht wie die des Chinins und Cinchonins. Zur Reinigung wird das Cinchonidin so oft aus 90procentigem Alkohol umkrystallisirt, bis sich bei freiwilliger Verdunstung der Lösung keine harzige Substanz mehr abscheidet, dann zur Entfernung des Chinins und Chinidins mit Aether gewaschen und nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. — Beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung krystallisirt das Cinchonidin in farblosen, glasglänzenden, harten, leicht zerreiblichen Pris-

men, deren Flächen gestreift sind. Es schmeckt nicht so bitter wie Chinin. 1 Th. löst sich bei 17° in 2180 Th., bei 100° in 1858 Th. Wasser, bei 17° in 12 Th. Alkohol von 0,835 spec. Gew. und 100 Th. Aether lösen bei derselben Temperatur 0,7 Th. des Alkaloids. Die alkoholische Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links. Das Cinchonidin schmilzt bei 175°, erstarrt wieder krystallinisch und verbrennt in höherer Temperatur unter Verbreitung eines Geruchs nach bitteren Mandeln. Mit Chlorwasser und Ammoniak giebt es nicht die grüne für Chinin charakteristische Färbung.

Das schwefelsaure Cinchonidin giebt in weingeistiger mit Essigsäure vermischter Lösung auf Zusatz von Jodtinctur schwefelsaures Jodcinchonidin, welches mit verschiedenem Wassergehalt krystallisirt und gelb oder olivenfarbig ist; die Zusammensetzung ist noch unbekannt (Herapath, Jahresber. 1858, 366).

Bei der Destillation mit Kalihydrat liefert das Cinchonidin Chinolin. Die Cinchonidinsalze krystallisiren in der Regel gut, sind leichter löslich in Wasser, als die Chininsalze, leicht löslich in Alkohol, kaum löslich in Aether.

Salzsaures Cinchonidin. Basisches, $C_{18}H_{22}N_2O, HCl + H_2O$. Grosse, glasglänzende Prismen, in 27 Th. Wasser von 17° löslich. — Neutrales, $C_{18}H_{22}N_2O, 2HCl + H_2O$. Grosse, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystalle. — Platinchlorid bringt in der Lösung einen orangefarbenen Niederschlag, $C_{18}H_{22}N_2O, 2(HCl, PtCl_2) + 2H_2O$, hervor. — Die heissen weingeistigen Lösungen von salzsaurem Cinchonidin und Sublimat setzen nach dem Vermischen beim Erkalten kleine perlmutterglänzende Schuppen ab:

$$C_{18}H_{22}N_2O, 2(HCl, HgCl).$$

— Schwefelsaures Cinchonidin. Basisches, $2C_{18}H_{22}N_2O, SH_2O_4$. Sternförmig gruppirte, seideglänzende Nadeln, sehr leicht in Alkohol, in 130 Th. Wasser von 17° und in 16 Th. kochendem Wasser löslich. — Neutrales. Stark glänzende, leicht lösliche, asbestartige Nadeln. — Oxalsaures Cinchonidin krystallisirt in seideglänzenden, in Wasser wenig löslichen Nadeln.

Methylcinchonidin. — Das Jodür, $C_{18}H_{22}(CH_3)N_2OJ$, bildet sich beim Zusammenbringen von Cinchonidin mit Jodmethyl und krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, glänzenden Nadeln (Stahlschmidt l. c.).

Pseudochinin. — Mengarduque (Jahresber. 1847 und 1848, 621) nennt so ein Alkaloid, welches er in einem Chinaextract unbekannten Ursprungs fand und welches sehr annähernd die Zusammensetzung des Cinchonidins besass. Es war in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol löslich, krystallisirte daraus in unregelmässigen Prismen, schmeckte nicht bitter, gab mit Chlorwasser und Ammoniak eine rothgelbe Färbung und mit Schwefelsäure ein kaum bitter schmeckendes, in flachen Prismen krystallisirendes Salz.

Wittstein (Jahresber. 1856, 544) beschreibt unter dem Namen Cinchonidin ein Alkaloid, welches er aus einer China regia ähnlichen Rinde (China pseudoregia) darstellte. In der Zusammensetzung differirte es wenig von dem Cinchonidin Leers' ($C_{18}H_{20}N_2O$ ist die Formel nach Wittstein), aber bedeutend in der Löslichkeit: Es bedarf bei 18° zur Lösung 398 Th. Aether, 88 Th. Alkohol von 0,833 spec. Gew. und 3287 Th. Wasser, 19 Th. desselben Alkohols und 596 Th. Wasser in der Siedhitze.

§. 619. Aricin (Cinchovatin), $C_{23}H_{26}N_2O_4$. — Es wurde 1829 von Pelletier und Corriol in einer weissen China von Arica

(zu Bogota), von Manzini (Ann. 44, 281) in einer Jaënchina (China alba von Condamine) entdeckt und von Winkler (Repert. d. Pharm. [2.] 21, 249; 42, 25 und 231; [3.] 1, 11) die Identität der aus beiden Rinden stammenden Alkaloide nachgewiesen. — Die Rinde wird mit angesäuertem Wasser ausgezogen, der Auszug mit Kalk gefällt, der Niederschlag mit Weingeist ausgekocht, das beim Erkalten anschiessende Aricin in die salzsaure Verbindung übergeführt, diese mit Ammoniak zerlegt und die gefällte Basis aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Weisse, prismatische Krystalle, leicht in Alkohol, weniger in Aether, kaum in Wasser löslich, bitter schmeckend, bei 188° schmelzend und in höherer Temperatur stinkende Zersetzungsproducte liefernd. Concentrirte Salpetersäure löst das Aricin mit intensiv grüner Farbe.

Das Aricin reagirt alkalisch. Die Salze sind im Allgemeinen leicht löslich und krystallisirbar, Alkalien fällen das Alkaloid aus den Lösungen und Ammoniak löst den Niederschlag etwas auf.

Salzsaures Aricin, $C_{23}H_{26}N_2O_4,HCl + xH_2O$. Krystalle, die im Vacuum das Krystallwasser verlieren. Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben Niederschlag, $C_{23}H_{26}N_2O_4,HCl,PtCl_2$, hervor, der aus Weingeist in Tafeln krystallisirt.

Schwefelsaures Aricin. Das neutrale Salz krystallisirt nicht; wird die neutral reagirende Masse in heissem Wasser gelöst, so scheidet sie sich beim Erkalten gelatinös ab und trocknet zu einer harzartigen Masse ein. Wird das Aricin in heisser, überschüssiger Schwefelsäure gelöst, so setzen sich beim Erkalten abgeplattete Nadeln ab, $C_{23}H_{26}N_2O_4,SH_2O_4$.

Alkaloide der Strychnosarten.

§. 620. Von Pelletier und Caventou wurden 1818 zwei Alkaloide, Strychnin und Brucin, in verschiedenen Strychnosarten entdeckt: in den Krähenaugen oder Brechnüssen (Samen von Strychnos nux vomica), der falschen Angusturarinde (Rinde desselben Baumes), den Ignatiusbohnen (von Strychnos Ignatii), dem Schlangenholze (Wurzeln, namentlich von Strychnos colubrina) und dem Pfeilgifte der Eingebornen auf Borneo, Upas tieute (aus der Rinde von Strychnos tieute bereitet).

Desnoix fand 1854 in den Krähenaugen ein drittes Alkaloid, das Igasurin, welches nach Schützenberger aus neun verschiedenen Alkaloiden bestehen soll. — In den Strychnosarten sind die Alkaloide an eine noch wenig bekannte Säure, die Igasursäure (§. 575) gebunden.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$. — Nach Schützenberger (Ann. 108, 350) sind unter Strychnin drei Basen von verschiedener Zusammensetzung zusammengefasst: $C_{20}H_{22}N_2O_2$, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, $C_{22}H_{22}N_2O_2$. Auf Zusatz von Ammoniak zur verdünnten Lösung des salzsauren Strychnins sollen sich zuerst lange Nadeln des Strychnins mit C_{21}, dann Oktaeder des Strychnins mit C_{20} abscheiden. — Zur Darstellung werden in der Regel die Brechnüsse benutzt. Dieselben werden zunächst geraspelt oder mit Branntwein von 0,94 spec. Gew. gekocht, im Ofen getrocknet und dann gepulvert. Das Pulver wird zwei bis drei Mal mit Branntwein ausgekocht, der Auszug durch Destillation von dem grössten Theil des

Weingeistes befreit, mit essigsaurem Blei gefällt und das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt; die klare Lösung wird auf etwa die Hälfte des Gewichts der angewandten Brechnüsse verdunstet, mit gebrannter Magnesia ($^1/_{60}$ der angewandten Brechnüsse) vermischt, 8 Tage stehen gelassen, der Niederschlag gesammelt, getrocknet und mit Weingeist von 0,83 spec. Gew. ausgekocht. Nach Entfernung des Weingeistes aus dieser Lösung durch Destillation fällt das Strychnin krystallinisch heraus, während Brucin in Lösung bleibt; das Strychnin wird dann in der gerade hinreichenden Menge verdünnter Salpetersäure gelöst, worauf aus der Lösung zuerst Nadeln von salpetersaurem Strychnin, später grössere Krystalle von salpetersaurem Brucin anschiessen. Ein Kilogr. Brechnüsse soll etwa 2 Gr. salpetersaures Strychnin und $2^1/_2$ Gr. salpetersaures Brucin liefern (Wittstock, Berz. Lehrbuch 5, 68). — In den Ignatiusbohnen kommt neben Strychnin nur wenig Brucin vor.

Das Strychnin schiesst in rhombischen Krystallen an, ist farblos, schmeckt sehr bitter und wirkt äusserst giftig; es ist erst in 6667 Th. Wasser von 10°, in 2500 Th. kochendem Wasser, nicht in Aether und den fetten Oelen, kaum in absolutem Alkohol, leicht in gewöhnlichem Weingeist, Chloroform und in den flüchtigen Oelen löslich; die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links: $[\alpha] = -132°$. Es schmilzt nicht beim Erhitzen und verkohlt etwas über 300°.

Reines Strychnin wird nicht von Salpetersäure gefärbt, ist eine Spur Brucin zugegen, so tritt rothe Färbung ein; beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure treten rothe Dämpfe auf und beim Erkalten setzt sich eine weiche Masse ab, die im kochenden Wasser sich löst und daraus beim Erkalten in gelben, glänzenden, krystallinischen Warzen (salpetersaures Nitrostrychnin) anschiesst; auch in kochendem Weingeist ist sie löslich; beim Erhitzen zersetzt sie sich mit Explosion (Gerhardt, Traité 4, 158). Das mit Salpetersäure behandelte Strychnin liefert mit Kalilauge gekocht eine Reihe flüchtiger Basen (Anderson).

Beim Kochen einer wässrigen Lösung von schwefelsaurem Strychnin mit salpetrigsaurem Kalium entwickelt sich Stickgas und die gelbliche Flüssigkeit giebt mit Ammoniak einen gelben, flockigen Niederschlag, der aus der Lösung in heissem Alkohol zuerst durchsichtige, ziemlich grosse, orangegelbe Prismen von Oxystrychnin, $C_{21}H_{28}N_2O_6$, dann dunklere, orangerothe Prismen von Bioxystrychnin, $C_{21}H_{28}N_2O_7$, absetzt. Beide Basen sind unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, zersetzen sich gegen 300°, schmelzen auf dem Platinblech und schmecken bitter, jedoch weniger als Strychnin (Schützenberger, Ann. 108, 349).

Beim Zerreiben des Strychnins mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure entsteht eine farblose Lösung, die auf Zusatz einer Spur Bleisuperoxyd prachtvoll blau, dann rasch violett, roth und endlich gelb wird (Marchand, Ann. 48, 243). Diese zur Erkennung des Strychnins ausgezeichnete Reaction tritt nach anderen Chemikern auch ein, wenn statt Bleisuperoxyd andere oxydirende Substanzen — Braunstein, chromsaures Kalium, Kaliumeisencyanid u. s. w. — angewandt werden.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter allmäligem Zusatz von Bleisuperoxyd verwandelt sich das Strychnin in einen in Al-

kohol und kochendem Wasser kaum, in Aether und Alkalien dagegen löslichen Körper.

Nach Rousseau (Journ. de Chim. méd. [2.] 10, 1) entsteht eine in farblosen Nadeln anschiessende Säure, die Strychninsäure, wenn 3 Th. Strychnin mit 1 Th. chlorsaurem Kalium und wenig Wasser zum Brei angerührt, wenig concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt und dann erhitzt wird; aus dem mit heissem Wasser bereiteten Auszug setzt sich in der Regel zuerst etwas schwefelsaures Strychnin, dann beim Eindampfen die Strychninsäure ab; sie schmeckt zugleich sauer und bitter, ist leicht in Wasser, wenig in Weingeist löslich, nicht ohne Zersetzung flüchtig und bildet mit mehreren Metallen krystallisirbare Salze.

Chlor scheidet selbst aus der verdünntesten Lösung eines Strychninsalzes eine weisse, schaumige Masse ab, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist, in feinen Nadeln krystallisirt, bei 150⁰ verkohlt und mit Säuren keine Verbindungen eingeht (Pelletier, Ann. 29, 48). Vielleicht ist diese Substanz Trichlorstrychnin, $C_{21}H_{19}Cl_3N_2O_2$, wofür die Analyse einigermassen spricht (Gerhardt). — Wird Chlor durch die heisse Lösung des salzsauren Strychnins geleitet, so färbt sie sich roth und setzt eine harzige Substanz ab, während aus dem Filtrat Ammoniak Chlorstrychnin, $C_{21}H_{21}ClN_2O_2$, fällt; das schwefelsaure Salz, $2C_{21}H_{21}Cl_2N_2O_2, SH_2O_4 + 7H_2O$, krystallisirt und ist so giftig, wie das Strychninsalz (Laurent, Ann. 69, 14). — Brom verhält sich ebenso gegen eine Lösung des salzsauren Strychnins; das Bromstrychnin krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, das salzsaure Salz in seideglänzenden Schuppen (Laurent l. c.).

Beim Zusammenreiben des Strychnins mit seinem halben Gewicht Jod und wenig Wasser entsteht jodwasserstoffsaures Strychnin und Jodstrychnin, $4C_{21}H_{22}N_2O_2, 6J$, welches, nachdem das Strychninsalz mit heissem Wasser entfernt ist, aus kochendem Weingeist umkrystallisirt wird. Es bildet gelbe, dem Musivgold ähnliche Blättchen, ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in heissem Weingeist, zersetzt sich beim Erhitzen, wird von verdünnten Säuren und Alkalien in der Kälte nicht verändert, in der Wärme in Jod und Strychnin zerlegt und die alkoholische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber sogleich einen Niederschlag von Jodsilber (Pelletier, Ann. 22, 114. Regnault, Ann. 29, 61). — Aus der Lösung des Strychnins in Weingeist scheidet Jodtinctur beim Erhitzen Jodstrychnin ab: $2C_{21}N_{22}N_2O_2, 6J$ (?) (Herapath, Centralbl. 1856, 32).

Das Strychnin verwandelt sich bei gelindem Erhitzen mit Kalihydrat in eine rothe, in Wasser theilweise lösliche Masse und aus der wässrigen Lösung scheiden Säuren gelbe, in Wasser, Aether und kaltem Alkohol unlösliche, in heissem Alkohol lösliche Flocken ab. — Bei der Destillation mit Kalihydrat tritt Chinolin in geringer Menge auf.

Die Strychninsalze sind meistens krystallisirbar. Ihre Lösungen werden von Chlor getrübt und geben bei nicht zu starker Verdünnung mit sulfocyansaurem Kalium einen krystallinischen Niederschlag von sulfocyansaurem Strychnin. Die meisten sind von Nicholson und Abel (Ann. 71, 79) untersucht.

Salzsaures Strychnin, $2(C_{21}H_{22}N_2O_2, HCl) + 3H_2O$. Warzenförmig vereinigte Nadeln. Platinchlorid fällt aus der Lösung eine hellgelbe Verbindung, $C_{21}H_{22}N_2O_2, HCl, PtCl_2$; Sublimat einen aus Alkohol krystallisirenden Niederschlag, $C_{21}H_{22}N_2O_2, HCl, 2HgCl$.

Die weingeistige Strychninlösung giebt mit weingeistiger Sublimatlösung einen krystallinischen Niederschlag, $C_{21}H_{22}N_2O_2, 2HgCl$, der in Salzsäure gelöst Krystalle der vorigen Verbindung, aus schwefelsaurer Lösung Krystalle $2C_{21}H_{22}N_2O_2, SH_2O_4, 4HgCl$ liefert.

Salpetersaures Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2, NHO_3$. Büschelförmig vereinigte Nadeln, nicht in Aether, wenig in Alkohol und kaltem Wasser, mehr in heissem Wasser löslich. — Salpetersaures Silber bringt in der alkoholischen Lösung einen krystallinischen Niederschlag hervor: $C_{21}H_{22}N_2O_2, NAgO_3$.

Sulfocyansaures Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2, CyHS$. Krystallinischer Niederschlag, der in kaltem Wasser fast unlöslich ist, sich bei 70° löst und wieder in seideglänzenden Nadeln krystallisirt.

Schwefelsaures Strychnin. Neutrales, $2C_{21}H_{22}N_2O_2, SH_2O_4 + 7H_2O$. Kleine, in weniger als 10 Th. Wasser lösliche Prismen. — Saures, $C_{21}H_{22}N_2O_2, SH_2O_4$. Lange Nadeln.

Methylstrychnin. — Das Jodür, $C_{21}H_{22}(CH_3)N_2O_2J$, bildet sich unter lebhafter Einwirkung aus Strychnin und Jodmethyl, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, löst sich in 212 Th. kaltem, sehr leicht in kochendem Wasser, giebt mit Silberoxyd Jodsilber und eine anfangs farblose, bald violett und roth, beim Abdampfen olivengrün werdende Flüssigkeit, welche einen schwarzen, harzigen Körper hinterlässt. Das aus dem schwefelsauren Salze mit Barytwasser abgeschiedene Methylstrychnin krystallisirt aus heissem Wasser in langen, gelb gefärbten Nadeln, die sich an der Luft nicht verändern, sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether lösen, nicht bitter schmecken und nicht giftig wirken und deren Lösung die meisten Metalloxyde aus ihren Lösungen fällt. — Das Chlorür, $C_{21}H_{22}(CH_3)N_2O_2Cl$, krystallisirt in langen Prismen und giebt mit Platinchlorid eine in Aether unlösliche hellgelbe Verbindung, $C_{21}H_{22}(CH_3)N_2O_2Cl, PtCl_2$. Das salpetersaure Methylstrychnin, $C_{21}H_{22}(CH_3)N_2O_2, NO_3$, bildet in Alkohol und kaltem Wasser schwer lösliche verfilzte Nadeln (Stahlschmidt, Jahresber. 1859, 395).

Aethylstrychnin. — Das Jodür, $C_{21}H_{22}(C_2H_5)N_2O_2J$, bildet sich rasch bei Einwirkung des Jodäthyls auf Strychnin und noch rascher, wenn Strychnin mit Weingeist und Jodäthyl auf 100° erhitzt wird; es ist ein schweres, krystallinisches Pulver, das in 170 Th. kaltem, in 50 bis 60 Th. kochendem Wasser löslich ist und daraus in seideglänzenden Nadeln anschiesst. Durch Alkalien wird das Salz nicht zersetzt; feuchtes Silberoxyd scheidet Jodsilber ab und die purpurrothe Lösung lässt beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, der sich in heissem absolutem Weingeist löst und daraus farblose kleine Prismen von Aethylstrychninhydrat absetzt. Es zersetzt sich bei 100°, löst sich mit purpurrother Farbe, schmeckt bitter und reagirt sehr alkalisch, giebt mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd die Strychninreaction, liefert mit den Säuren meistens krystallisirende Salze und liefert mit Jodäthyl bei 100° Aethylstrychninjodür und ein anderes basisches Product (How, Ann. 92, 338).

Amylstrychnin. — Chloramyl wirkt ähnlich, aber langsamer auf Strychnin; das Amylstrychninchlorür, $C_{21}H_{22}(C_5H_{11})N_2O_2Cl$, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in dicken, farblosen Prismen, die 4 Mol. Krystallwasser enthalten, wird nicht durch Alkalien zersetzt und giebt mit Silberoxyd Jodsilber und eine purpurrothe Flüssigkeit (How l. c.).

Benzostrychnid, $C_{21}H_{21}(C_7H_5O)N_2O_2$, entsteht zugleich mit salzsaurem Strychnin bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Strychnin, und ist eine feste, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, in Säuren unlösliche Substanz, die wenig bitter schmeckt, unter 100° erweicht, etwas über 100° zu einer harzigen Masse schmilzt, und beim Erkalten krystallinisch erstarrt (Schützenberger, Ann. 108, 353).

§. 621. Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$. — Um es aus den Mutterlaugen zu gewinnen, aus welchen das Strychnin (siehe dieses) krystallisirt ist, vermischt man sie mit Oxalsäure, wäscht die beim Verdunsten erhaltenen Krystalle von oxalsaurem Brucin mit kaltem absolutem Alkohol, zerlegt sie dann mit Kalk und reinigt das abgeschiedene Brucin durch Umkrystallisiren aus Weingeist. — In der falschen Angusturarinde scheint nur Brucin, kein Strychnin enthalten zu sein; der mit heissem Wasser bereitete Auszug soll nach Zusatz von Oxalsäure beim Verdunsten nur oxalsaures Brucin liefern, das mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen und mit Kalk zersetzt wird (Thénard).

Bei langsamem Verdunsten der Lösung in wässrigem Alkohol wird das Brucin in ziemlich grossen Prismen, aus heisser, wässriger Lösung in blättrigen Krystallen erhalten, die an der Luft verwittern, etwas über 100° in ihrem Krystallwasser schmelzen, sich in 500 Th. kochendem und 850 Th. kaltem Wasser, nicht in Aether und den fetten Oelen, wenig in den flüchtigen Oelen, leicht in Alkohol lösen; die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab: $[\alpha] = -61°{,}27$. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Brucin erst rosa, dann gelb und grüngelb.

Bei der Destillation mit Braunstein oder chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure oder mit Quecksilberoxyd oder Bleisuperoxyd tritt Holzgeist auf (Baumert, Ann. 70, 339. Merck, ibid.).

Mit Salpetersäure färbt sich das Brucin roth und entwickelt beim Erwärmen Salpetersäure-Methyläther und Kohlensäure, während im Rückstande Kakothelin und Oxalsäure bleiben:

$$\underset{\text{Brucin.}}{C_{23}H_{26}N_2O_4} + 5NHO_3 = \underset{\text{Kakothelin.}}{C_{20}H_{22}(NO_2)_2N_2O_5} + \underset{\text{Salpetrigsäure-Methyläther.}}{CH_3NO_2} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4}$$

$$+ 2NO + 2H_2O$$

(Strecker, Ann. 91, 76. — Gerhardt [Compt. rend. 19] glaubte bei dieser Reaction Salpetrigsäure-Aethyläther erhalten zu haben, was Laurent [Compt. rend. 22, 633] bestätigte, während Liebig [Ann. 57, 94] bei derselben Metamorphose eine bei 70° bis 75° siedende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit erhielt und Rosengarten [Ann. 65, 111] dabei ein Gas bekam, welches kein reiner Salpetersäureäther war).

Die rothe Färbung des Brucins bei Einwirkung der Salpetersäure verwandelt sich auf Zusatz von Zinnchlorür in Violett. Chlor trübt die Brucinlösung anfangs nicht, färbt sie aber gelb und zuletzt roth

und Ammoniak fällt dann eine flockige, nach dem Waschen und Trocknen harzige Substanz, die nicht krystallisirt und nicht mehr giftig wirkt; bei sehr lange dauerndem Einleiten von Chlor in eine Brucinlösung scheiden sich gelbliche Flocken in geringer Menge ab (Pelletier, Ann. 29, 53).

Eine weingeistige Bromlösung bringt in einer wässrigen Lösung des schwefelsauren Brucins einen harzigen Niederschlag hervor und wenn etwa ein Drittel des Brucins in dieser Form abgeschieden ist, fällt Ammoniak aus der abgegossenen Flüssigkeit Brombrucin, $C_{23}H_{25}BrN_2O_4$, das aus der Lösung in heissem verdünntem Weingeist in schwach braun gefärbten Nadeln krystallisirt und durch Salpetersäure nicht roth gefärbt wird (Laurent, Ann. 69, 15).

Wird in eine alkoholische Brucinlösung Jodtinctur, aber nicht im Ueberschuss gegossen, so entsteht ein orangefarbener Niederschlag, $4C_{23}H_{26}N_2O_4, 6J$ (?); setzt man aber die Jodtinctur im Ueberschuss hinzu oder reibt Brucin mit Jod und Wasser zusammen und kocht die harzige Masse mit Weingeist aus, so scheidet dieser ein braunes Pulver ab, $2C_{23}H_{26}N_2O_4, 6J$, das in der Wärme mit verdünnten Säuren Jod entwickelt und ein Brucinsalz bildet (Pelletier, Ann. 22, 121. Regnault, Ann. 29, 61).

Das Brucin wirkt weniger giftig als das Strychnin.

Die Salze des Brucins sind meistens krystallisirbar und färben sich mit concentrirter Salpetersäure, wie das Brucin selbst, roth.

Salzsaures Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4, HCl$. Kleine Prismen, deren Lösung mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, $C_{23}H_{26}N_2O_4, HCl, PtCl_2$, liefert. Die weingeistige Lösung mit einer gleichen Sublimatlösung vermischt bildet einen Krystallbrei, der aus der Lösung in heissem, salzsäurehaltigem Weingeist Nadeln absetzt: $C_{23}H_{26}N_2O_4, HCl, 2HgCl$.

Salpetersaures Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4, NHO_3 + 2H_2O$. Farblose, vierseitige Prismen.

Schwefelsaures Brucin. Neutrales, $2C_{23}H_{26}N_2O_4, SH_2O_4 + 7H_2O$. Lange, leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösliche Nadeln. Aus der Lösung desselben in verdünnter Schwefelsäure krystallisirt ein saures Salz.

Sulfocyansaures Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4, CyHS$. Es setzt sich beim Vermischen einer weingeistigen Brucinlösung mit einer gleichen Lösung der Sulfocyansäure in farblosen, in Wasser ziemlich löslichen Blättchen ab.

Methylbrucin. — Brucin verwandelt sich mit Jodmethyl unter Wärmeentwickelung in Methylbrucinjodür, $C_{23}H_{26}(CH_3)N_2O_4J + 8H_2O$, das aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen krystallisirt. Bei Zerlegung mit Silberoxyd entsteht eine Lösung der freien Base, welche anfangs farblos ist, bald violett und beim Abdampfen roth wird und einen dunkel gefärbten, nicht krystallisirbaren Syrup hinterlässt, welcher eine vom Methylbrucin verschiedene Base zu enthalten scheint. — Methylbrucinchlorür, $C_{23}H_{26}(CH_3)N_2O_4Cl + 5H_2O$, bildet kleine, glänzende, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle und giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, $C_{23}H_{26}(CH_3)N_2O_4Cl, PtCl_2$, der nicht in Aether, leicht in Wasser und Weingeist löslich ist und daraus in Nadeln krystallisirt. — Das Methylbrucin wirkt nicht giftig (Stahlschmidt, Jahresbericht 1859, 398).

Aethylbrucin. — Beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Brucins mit Jodäthyl scheiden sich kleine, in Wasser unlösliche, in heissem Alkohol leicht lösliche Krystalle des Aethylbrucinjodürs ab, $C_{23}H_{26}(C_2H_5)N_2O_4J$, welches von Kali nicht zerlegt wird, mit Silberoxyd in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliches Aethylbrucin liefert. In fester Form lässt es sich nicht rein darstellen, da die Lösung sich beim Abdampfen färbt; mit Salpetersäure giebt es die Brucinreaction. — Das Chlorür vereinigt sich mit Platinchlorid zu einer goldgelben, aus kochendem Wasser krystallisirenden Verbindung:

$$C_{23}H_{26}(C_2H_5)N_2O_4Cl, PtCl_2$$

(Gunning, Jahresber. 1856, 546).

Vinylbrucin. — Bei 100° löst sich das Brucin rasch in Aethylenbromür (Elaylbromür) zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt und aus heisser, wässriger Lösung garbenförmig gruppirte, perlmutterglänzende Blättchen von der Zusammensetzung $C_{23}H_{26}(C_2H_4Br)N_2O_4Br + 3H_2O$ liefert; sie sind leicht in heissem Wasser, schwer in absolutem Alkohol, nicht in Aether löslich, die Lösung wird von Alkalien nicht gefällt, giebt mit Silberlösung einen Niederschlag von Bromsilber, der die Hälfte des ganzen Bromgehaltes enthält, beim Erhitzen mit frisch gefälltem Silberoxyd dagegen alles Brom als Bromsilber ab. — Wird das Bromür mit salpetersaurem Silber gefällt, das Filtrat mit Salzsäure vom überschüssigen Silber befreit und mit Platinchlorid vermischt, so entsteht ein gelber, flockiger, nach einiger Zeit krystallinisch werdender Niederschlag, $C_{23}H_{26}(C_2H_4Br)N_2O_4Cl, PtCl_2$.

Bei Zersetzung des Bromürs in heisser, wässriger Lösung mit Silberoxyd entsteht eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, die beim Abdampfen einen braunen, zähen Rückstand, das Oxydhydrat des Vinylbrucins, $\left.\begin{matrix}C_{23}H_{26}(C_2H_3)N_2O_4\\H\end{matrix}\right\}O$, hinterlässt. — Nach der Neutralisation mit Salzsäure fällt Platinchlorid eine citronengelbe Verbindung:

$$C_{23}H_{26}(C_2H_3)N_2O_4Cl, PtCl_2$$

und beim Verdunsten mit verdünnter Schwefelsäure setzen sich grosse, durchsichtige, an der Luft zerfallende Krystalle ab, $C_{23}H_{26}(C_2H_3)N_2O_4, SHO_4 + 3H_2O$ (Schad, Ann. 118, 207).

Kakothelin, $C_{20}H_{22}(NO_2)_2N_2O_5$ (Laurent, Strecker l. c.). — Sobald die Entwickelung von Salpetrigsäure-Methyläther aus Brucin nach dem Uebergiessen mit Salpetersäure aufgehört hat, fällt Wasser orangegelbe Flocken in reichlicher Menge; sie krystallisiren aus verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure in gelben Blättchen, die nach dem Waschen mit Wasser keine Säure enthalten, sind nicht in Aether, kaum in kochendem Wasser und Alkohol löslich und zersetzen sich beim Erhitzen mit Heftigkeit. — Die Lösung des Kakothelins in starker Salzsäure setzt nach dem Vermischen mit Platinchlorid voluminöse, gelbe Krystallnadeln — $C_{20}H_{22}(NO_2)_2N_2O, HCl, PtCl_2$ — ab, die beim Waschen mit Wasser oder Aetherweingeist nicht zersetzt werden.

Das Kakothelin löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Grün und Braun übergeht; die ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber oder essigsaurem Blei gelbe, flockige Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung.

Beim Kochen des Kakothelins mit Wasser und kohlensaurem Barium entweicht Kohlensäure und die tief braun gefärbte Lösung setzt beim Erkalten oder reichlicher auf Zusatz von Alkohol ein braunes, unkrystallinisches Pulver ab, das sich in Wasser wieder mit brauner Farbe löst und $C_{20}H_{22}(NO_2)_2N_2O_5, BaHO + 3H_2O$ zusammengesetzt ist.

§. 622. Igasurin. — Von Desnoix 1854 (Centralbl. 1854, 654) in den Krähenaugen gefunden. Nach Schützenberger (Ann. 108, 348) ist es ein Gemenge verschiedener Basen, die mittelst fractionirter Krystallisation getrennt werden können:

Igasurin	a,	$C_{22}H_{26}N_2O_4 + 3H_2O$;	sehr wenig löslich.
„	b,	$C_{18}H_{24}N_2O_7 + 3H_2O$;	wenig löslich.
„	c,	$C_{18}H_{24}N_2O_4 + 3H_2O$;	ziemlich löslich.
„	d,	$C_{17}H_{32}N_2O_8 + 3H_2O$;	ziemlich löslich.
„	e,	$C_{18}H_{26}N_2O_4 + 3H_2O$.	
„	f,	$C_{21}H_{30}N_2O_4 + 3$ oder $4H_2O$;	ziemlich löslich.
„	g,	$C_{21}H_{28}N_2O_6 + 3H_2O$;	sehr wenig löslich.
„	h,	$C_{21}H_{26}N_2O_6 + 3H_2O$;	ziemlich löslich.
„	i,	$C_{20}H_{26}N_2O_7 + 3H_2O$;	ziemlich löslich.

Alle diese Basen sind farblos, schmecken anhaltend bitter, wirken fast so giftig wie Strychnin, krystallisiren in durchsichtigen Nadeln oder perlmutterglänzenden Büscheln, geben mit Salpetersäure die rothe Färbung wie Brucin, verlieren das Krystallwasser bei 100° ohne in ihrem Krystallwasser zu schmelzen; einige erweichen, zwei nehmen vorübergehend harzartigen Zustand an. Das fIgasurin soll mit salpetriger Säure ein Oxydationsproduct $C_{21}H_{30}N_2O_9 + 4H_2O$ geben, welches in farblosen Nadeln krystallisirt, bei 100° im Krystallwasser schmilzt und mit Salpetersäure eine rothe Färbung giebt.

Desnoix erhielt das Igasurin aus den vom Strychnin und Brucin gewonnenen Mutterlaugen (Brechnüsseauszug in der Siedhitze mit Kalk gefällt), welche es nach der Concentration in einigen Tagen krystallinisch absetzten; es wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Thierkohle entfärbt, aus der Lösung wieder mit Ammoniak gefällt und endlich aus Weingeist umkrystallisirt.

Das Igasurin krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Prismen, die sich in 200 Th. kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, den flüchtigen Oelen, wenig in Aether lösen, in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene nach links ablenken, stark bitter schmecken und giftig wirken und beim Erhitzen erst im Krystallwasser schmelzen und sich dann zersetzen. — Concentrirte Schwefelsäure färbt es zuerst rosa, dann gelb, zuletzt grün; concentrirte Salpetersäure färbt es roth und auf Zusatz von Zinnchlorür geht die Farbe in Violett über. — Chlor färbt die salzsaure Lösung roth, dann gelb, bringt einen pulverigen Niederschlag hervor, der sich beim Umschütteln wieder löst. Eine Lösung von Jod in Jodkalium färbt die Igasurinlösung rothbraun.

Die Salze des Igasurins sind meist krystallisirbar und löslich; Alkalien fällen aus den Lösungen die Basis, welche sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst.

Salzsaures Igasurin. Farblose Krystalle, in 2 Th. kochendem und 4 Th. kaltem Wasser löslich. — Salpetersaures Igasurin. Leicht lösliche, farblose Krystalle. — Schwefelsaures Igasurin. In 4 Th. kochendem und 10 Th. kaltem Wasser lösliche, seideglänzende Krystalle.

§. 623. Veratrin, $C_{32}H_{52}N_2O_8$. — Es findet sich im Sabadillsamen (Veratrum sabadilla) und in der weissen Niesswurzel (Veratrum album) und wurde 1818 fast gleichzeitig von Meissner und Pelletier und Caventou entdeckt; jedoch erst 1855 von Merck (Ann. 95, 200) krystallisirt dargestellt. — Gepulverter Sabadillsamen wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, der Auszug zur Syrupsconsistenz verdunstet und so lange mit Salzsäure vermischt, als sich noch ein Niederschlag bildet; das Filtrat wird mit Kalk gefällt, der Niederschlag mit kochendem Weingeist behandelt, die weingeistige Lösung verdunstet, der Rückstand in verdünnter Essigsäure gelöst, mit Ammoniak das Veratrin gefällt und wieder in Aether gelöst. Aus dieser Lösung scheidet es sich nur als krystallinisches Pulver ab, wird aber theilweise in Krystallen gewonnen, wenn man die Lösung in verdünntem Weingeist im Wasserbade in gelinder Wärme verdunstet, wobei sich ein krystallinisches Pulver und ein Harz absetzen, welches letzteres durch Waschen mit kaltem Weingeist entfernt und darauf das Krystallpulver in möglichst wenig starkem Weingeist gelöst wird, aus welchem beim freiwilligen Verdunsten zuweilen $\frac{1}{2}$ Zoll grosse Krystalle anschiessen. — Vollkommen durchsichtige, rhombische Prismen, die an der Luft verwittern und weiss werden, sich leicht in Weingeist und Aether, nicht in kochendem Wasser lösen, darin aber trübe werden und ihre Form verlieren ohne zu schmelzen und beim Erhitzen für sich schmelzen. Mit concentrirter Schwefelsäure färben sie sich erst gelb, dann carminroth; mit concentrirter Salpetersäure entsteht eine dunkelviolette Lösung, auf deren Oberfläche sich Oeltropfen bilden. — Das Veratrin wirkt sehr giftig und die geringste Menge in die Nase gebracht erregt heftiges Niesen. Es reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren neutrale Salze. — Salzsaures Veratrin und schwefelsaures Veratrin, $2C_{32}H_{52}N_2O_8, SH_2O_4$, trocknen zu gummiartigen Massen ein (Merck; krystallisiren in Nadeln Couerbe, Ann. 9, 112). — Platinchlorid bringt in der Lösung des salzsauren Salzes einen gelben, krystallinischen Niederschlag hervor. — Goldchlorid erzeugt ebenfalls einen Niederschlag, der aus heissem Weingeist in gelben, seideglänzenden, feinen Krystallen anschiesst: $C_{32}H_{52}N_2O_8, HCl, AuCl_3$.

Jervin, $C_{30}H_{46}N_2O_3 + 2H_2O$. — Es kommt mit dem Veratrin in der weissen Niesswurzel vor, wurde 1837 von Simon (Ann. 24, 214) entdeckt und von Will (Ann. 35, 116) analysirt. — Der weingeistige Extract der Wurzel wird mit Salzsäure behandelt, der Auszug mit kohlensaurem Natrium versetzt, der Niederschlag in Weingeist gelöst, die Lösung mit Kohle entfärbt, der Weingeist abdestillirt und der sich abscheidende Krystallbrei von Jervin abgepresst; zur Gewinnung des noch in der abgepressten Flüssigkeit enthaltenen Jervins wird diese zur Trockne gebracht und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, welche das Veratrin löst und mit dem Jervin eine schwer lösliche Verbindung bildet.

Das Jervin ist farblos, krystallinisch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich über 200°. — Salzsaures, salpetersaures und schwefelsaures Jervin sind wenig löslich in Wasser. — Platinchlorid fällt aus der weingeistigen Lösung des salzsauren Jervins hellgelbe Flocken.

Berberin, $C_{21}H_{19}NO_5$ ($C_{22}H_{19}NO_5$, Stass). — Es wurde 1837 von Buchner (Ann. 24, 228) in der Wurzel von Berberis vulgaris (in den Blüthen dieser Pflanze von Ferrein), darauf von Bödeker (Ann. 66, 384; 69, 40) in der Wurzel von Cocculus palmatus (Columbowurzel), von Perrins (Ann. 83, 276) im Holze von Meni-

spermum fenestratum (Columboholz von Ceylon) und von Stenhouse (Ann. 95, 108) in einer gelben Rinde von Abeocouta in Westafrika (nach Daniel [Jahresber. 1858, 375] von Caelocline polycarpa stammend) entdeckt; untersucht wurde es noch von Fleitmann (Ann. 59, 160) und Henry (Ann. 115, 132). — Die Berberiswurzel wird mit heissem Wasser ausgezogen, der Auszug verdunstet, mit heissem Weingeist behandelt, filtrirt, die grösste Menge des Alkohols abdestillirt und die Lösung an einem kühlen Orte sich selbst überlassen; das anschiessende Berberin wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Weingeist gereinigt. Die Ausbeute beträgt 1,3 Proc. der Wurzel. — Feine, gelbe Nadeln, die bei 100° das Krystallwasser verlieren ($5H_2O$), bei 120° schmelzen, bei stärkerem Erhitzen gelbe, eigenthümlich riechende Dämpfe entwickeln, welche sich zu einem festen, in Weingeist leicht, in Wasser nicht löslichen Körper condensiren, während Kohle zurückbleibt.

Das Berberin ist in Wasser und Weingeist in der Kälte wenig, in der Wärme leicht, in Aether nicht löslich. Bei mehrtägigem Erhitzen des Berberins mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 200° krystallisirt es nicht mehr, sondern die dunkelbraune Lösung setzt bei freiwilligem Verdunsten eine im auffallenden Lichte roth, im durchfallenden Lichte grün erscheinende Schicht ab; Wasser löst den Körper wenig, Säuren lösen ihn mit schöner Purpurfarbe, welche von Alkalien in Grün verwandelt wird (Hlasiwetz, Ann. 115, 45). — Kalilauge scheidet das Berberin aus seinen Lösungen in der Siedhitze aus, Ammoniak färbt es gelbbraun, löst es aber nicht reichlicher als Wasser, beim Destilliren mit Kalkmilch oder Bleioxydhydrat liefert es eine eigenthümlich riechende, ölige Base. Chlor färbt die Berberinlösung erst braun, dann hellorange und später scheiden sich gelbliche, nicht krystallinische Klumpen ab. Bromwasser färbt die wässrige Berberinlösung roth, scheidet bromwasserstoffsaures Berberin ab und Ammoniak fällt aus der Mutterlauge eine schwarze, harzige Substanz. — Beim Erhitzen einer Lösung des salzsauren Berberins unter Zusatz concentrirter Salpetersäure färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth und scheidet salpetersaures Berberin ab, welches sich bei fortgesetztem Erhitzen zersetzt und beim Abdampfen der Flüssigkeit im Wasserbade warzenförmige, in Wasser und Alkohol wenig lösliche Krystalle, Oxalsäure und durch Wasser fällbares Harz liefert.

Das Berberin bildet mit den meisten Säuren schwer lösliche Salze.

Salzsaures Berberin, $C_{21}H_{19}NO_5, HCl + 2H_2O$. Ziemlich leicht lösliche, gelbe, feine Nadeln. Mehrfach-Schwefelammonium bringt in der Lösung des salzsauren Berberins einen braunrothen, unangenehm riechenden Niederschlag hervor, der mit Salzsäure keinen Schwefelwasserstoff entwickelt, aber dann nach kurzer Zeit gelbrothe Krystalle abscheidet. — Platinchlorid fällt eine gelbe, in Wasser fast unlösliche Verbindung: $C_{21}H_{19}NO_5, HCl, PtCl_2$. — Salpetersaures Berberin, $C_{21}H_{19}NO_5, NHO_3$. In kaltem Wasser wenig lösliche, gelbe Krystalle. — Schwefelsaures Berberin. Saures, $C_{21}H_{19}NO_5, SH_2O_4$. Feine, gelbe Krystalle. — Oxalsaures Berberin. Saures, $C_{21}H_{19}NO_5, C_2H_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag, aus der Lösung in heissem Wasser in bräunlichen, rundlichen kleinen Warzen anschiessend. — Blausaures Berberin,

$$C_{21}H_{19}NO_5, HCy.$$

Cyankalium färbt die Lösung des salzsauren Berberins dunkelroth und fällt einen

schmutzig gelben, flockigen Niederschlag, der aus heissem Weingeist in bräunlichgelben, rhombischen Blättchen anschiesst. Verdünnte Salpetersäure färbt es roth, concentrirte Salpetersäure bildet eine dunkelrothe, in Wasser und Alkohol ziemlich lösliche und daraus in rothen, mikroskopischen Nadeln anschiessende Substanz (nach Henry blausaures Nitroberberin: $C_{21}H_{18}(NO_2)NO_5, HCy$).

Das Berberin verwandelt sich in alkoholischer Lösung beim Kochen mit Jodäthyl in hellgelbe Nadeln, die wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser, sehr wenig in Alkohol löslich sind und Aethylberberinjodür, $C_{21}H_{19}(C_2H_5)NO_5J$, zu sein scheinen. Chloramyl wirkt nicht auf Berberin ein; beim Erhitzen mit Jodamyl entsteht jodwasserstoffsaures Berberin (Henry).

Oxyacanthin, $C_{16}H_{23}NO_6$ (?). — Nach Polex (Arch. d. Pharm. 6, 265) kommt es, zugleich mit dem Berberin, in der Berberiswurzel vor. Später wurde es noch von Wacker (Centralbl. 1861, 321) untersucht. — Die Wurzel wird mit Weingeist ausgezogen, nach Zusatz von etwas Wasser der Weingeist abdestillirt, das sich abscheidende Harz entfernt und die Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht; die von dem herauskrystallisirenden Berberin getrennte Mutterlauge giebt auf Zusatz von kohlensaurem Natrium einen das Oxyacanthin enthaltenden harzigen Niederschlag, der mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, aus dem Filtrat mit Ammoniak gefällt, getrocknet und wieder in Aether gelöst wird; beim Verdunsten des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur bleibt ein Extract, den man mit verdünnter Salzsäure behandelt und die salzsaure Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser abermals mit Ammoniak fällt; der jetzt schon ziemlich weisse Niederschlag von Oxyacanthin wird in das salzsaure Salz übergeführt, das man durch Krystallisation reinigt und dann mit Ammoniak zersetzt. — Das gefällte Oxyacanthin ist ein weisses, aus amorphen Kügelchen bestehendes Pulver; beim Uebergiessen mit weniger Aether oder starkem Weingeist, als zur Lösung erforderlich, scheidet es sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in feinen, farblosen Nadeln ab; im Sonnenlichte wird es gelb, giebt aber nach der Lösung in Säuren mit Ammoniak wieder einen weissen Niederschlag; in der Kälte löst es sich in 30 Th. Weingeist von 90 Proc. und in 125 Th. Aether, in der Siedhitze in 1 Th. Alkohol und 4 Th. Aether, Chloroform, fette und flüchtige Oele lösen es in jedem Verhältniss; es verliert beim Erhitzen (3,1 Proc.) Krystallwasser, schmilzt bei 139° schäumt in höherer Temperatur und zersetzt sich dabei vollständig. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelblicher, concentrirte Salpetersäure mit bräunlichgelber Farbe; aus Jodsäure scheidet es Jod ab. — Das Oxyacanthin schmeckt rein bitter, reagirt alkalisch und bildet krystallisirende Salze, aus deren Lösungen Alkalien es fällen, im Ueberschuss zugefügt es wieder lösen.

Salzsaures Oxyacanthin, $C_{16}H_{23}NO_6, HCl + 2H_2O$ (?). Weisse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Warzen, deren Lösung mit Platinchlorid, Goldchlorid und Sublimat Niederschläge giebt. — Das salpetersaure Oxyacanthin, $C_{16}H_{23}NO_6, NHO_3 + H_2O$ (?), und schwefelsaure Oxyacanthin, $2C_{16}H_{23}NO_6, SH_2O_4$ (?), krystallisiren ebenfalls in Nadeln und Warzen.

Bebeerin, $C_{19}H_{21}NO_3$. — Von Rodie wurde 1834 die fiebervertreibende Eigenschaft der Rinde eines in brittisch Guiana einheimischen Baumes — Nectandra Rodiei — entdeckt und daraus von Maclagan (Ann. 48, 106) ein Alkaloid Bebeerin abgeschieden, das von ihm

und Tilley (Ann. 55, 105) und Planta (Ann. 77, 333) näher untersucht wurde. — Die Rinde wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, der Auszug verdampft, filtrirt, mit Ammoniak vermischt und der Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen im Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen. Die Lösung wird mit Thierkohle entfärbt, daraus mit Ammoniak ein Gemenge von Bebeerin und einem anderen Alkaloid, Segeerin, gefällt, welches an wasser- und alkoholfreien Aether nur das Bebeerin abtritt, während Segeerin ungelöst bleibt. Das aus der ätherischen Lösung durch Verdunsten abgeschiedene noch unreine Bebeerin wird in Essigsäure gelöst, das klare Filtrat mit überschüssiger Bleizuckerlösung vermischt und mit Kali ausgefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, im Wasserbade getrocknet und mit wasserfreiem Aether ausgezogen, welcher das Bebeerin löst und beim Verdunsten als syrupartigen, gelblichen Rückstand lässt. Dieser Rückstand endlich wird in möglichst wenig absolutem Weingeist gelöst und die Lösung unter Umrühren in kaltes Wasser getropft; es entsteht ein dichter, pulveriger Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen reines Bebeerin ist. — Farbloses, amorphes Pulver, luftbeständig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether, bei 180° schmelzend, sich in höherer Temperatur zersetzend und in der Lösung bitter schmeckend.

Von kochender, verdünnter Salpetersäure wird es in eine gelbe, pulverige Substanz verwandelt, die in vieler Hinsicht der Pikrinsäure gleicht. — Das Bebeerin reagirt stark alkalisch und bildet Salze, die ebenso wenig als das Bebeerin selbst krystallisiren.

Salzsaures Bebeerin ist leicht löslich. Die concentrirte Lösung liefert beim Eintropfen in verdünnte Platinchloridlösung, wobei fortwährend umgeschwenkt wird, einen gelben, pulverigen Niederschlag: $C_{19}H_{21}NO_3,HCl,PtCl_2$.

Segeerin. — Es scheidet sich aus alkoholischer Lösung beim Verdampfen als rothbraune, durchsichtige, harzartige Masse ab, neutralisirt die Säuren und bildet olivenbraune, nicht krystallisirende Salze.

Buxin (Fauré, Berz. Jahresber. 11, 245; Trommsdorff, ibid. 13, 267. Walz, Jahresber. 1860, 548). — Findet sich in Buxus sempervirens. Nach Fauré löst man den Alkoholextract der Rinde in Wasser, kocht mit Magnesia, zieht den getrockneten Niederschlag mit Weingeist aus und lässt die weingeistige Lösung verdunsten; der braune Absatz soll durch Behandeln mit Thierkohle farblos erhalten werden. Es krystallisirt nicht, schmeckt bitter, löst sich nicht in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether, giebt mit Säuren Salze, aus deren Lösung Alkalien es gelatinös fällen; das schwefelsaure Salz soll in warzenförmigen Krystallen anschiessen. — Nach Walz kann das Buxin und kein Salz desselben krystallisirt erhalten werden; es soll identisch mit dem Bebeerin und seine Zusammensetzung $C_{19}H_{21}NO_3$ sein.

Atropin, Daturin, $C_{17}H_{23}NO_3$. — Es wurde 1833 von Geiger und Hesse (Ann. 5, 43; 6, 44) und Mein (Ann. 6, 67) entdeckt, von letzterem zuerst krystallisirt erhalten und von Planta (Ann. 74, 246) die Identität des in der Atropa Belladonna vorkommenden Atropins mit dem aus dem Stechapfelsamen (von Datura Stramonium) gewonnenen Daturin dargethan. — Die getrocknete und gepulverte Belladonnawurzel wird mit Weingeist mehrere Tage digerirt, der abgepresste und filtrirte Auszug mit wenig pulverigem Kalkhydrat vermischt, nach 24 Stunden vom Niederschlage filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, wieder filtrirt, der Weingeist zur Hälfte abdestillirt und nach Zusatz von Wasser in sehr gelinder Wärme verdunstet; die concentrirte Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Kalium bis zur Trübung vermischt, der Niederschlag nach einigen Stunden abfiltrirt mit mehr kohlensaurem Kalium vermischt und die bald gerinnende Mischung 24 Stunden sich selbst überlassen, worauf die Masse auf einem Filter und durch Abpressen

möglichst von der Mutterlauge befreit wird. Nach dem Trocknen wird sie zerrieben, mit Wasser ausgewaschen, im fünffachen Gewicht Alkohol gelöst und mit dem fünf- bis sechsfachen Wasser vermischt, worauf die milchige Flüssigkeit nach 12 bis 24 Stunden Atropin in büschelförmigen Krystallen absetzt, die noch einmal aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt werden. — Das frische Kraut der Belladonna wird zu Anfang der Blüthezeit ausgepresst, aus dem Safte durch Erwärmen auf 80° bis 90° das Albumin gefällt, das Filtrat auf 1 Liter mit 4 Gr. Kali und 30 Gr. Chloroform vermischt, das nach einer halben Stunde gesonderte Chloroform abdestillirt, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Kalium gefällt und der Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt (Rabourdin, Jahresber. 1850, 432). — Aus dem Stechapfelsamen wird das Daturin wie das Hyoscyamin aus dem Bilsenkraut dargestellt.

Das Atropin krystallisirt in zarten, locker zusammengehäuften Nadeln, die in 300 Th. kaltem Wasser, in Weingeist fast in jedem Verhältniss, weniger in Aether löslich sind, bei 90° schmelzen und häufig wieder krystallinisch erstarren, bei 140° sich in geringer Menge unzersetzt verflüchtigen, grösstentheils aber zersetzt werden. Es ist sehr giftig und erweitert die Pupille.

Von Chlor und Salpetersäure wird das Atropin nur langsam verändert, Jodtinctur färbt es braun. — Es reagirt stark alkalisch, bildet mit den Säuren nicht krystallisirende Salze (Planta. Hesse und Geiger wollen mehrere krystallisirt erhalten haben), deren Lösung mit concentrirten kaustischen Alkalien einen Niederschlag giebt, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löst und von den fixen kaustischen Alkalien schon in der Kälte verändert wird.

Salzsaures Atropin ist syrupartig. — Platinchlorid bringt in der Lösung einen rasch zusammenballenden Niederschlag hervor. Die concentrirte salzsaure Atropinlösung in verdünnte Goldchloridlösung unter fortwährendem Umrühren getropft, fällt ein gelbes, allmälig krystallinisch werdendes Pulver, $C_{17}H_{23}NO_3, HCl, AuCl_3$.

Nach Hübschmann (Jahresber. 1858, 376) enthält das rohe Atropin noch eine andere Base, Belladonnin.

Hyoscyamin. — Es wurde von Brandes (Ann. 1, 333) im Bilsenkraut entdeckt, und später von Geiger (Ann. 7, 270) wieder untersucht. — Der gepulverte Samen wird in der Wärme mit Alkohol und wenig Schwefelsäure behandelt, der Auszug mit Kalk vermischt und die alkalisch reagirende Flüssigkeit nach der Filtration mit Schwefelsäure schwach übersättigt; der Weingeist wird abdestillirt, der Rückstand mit kohlensaurem Kalium gesättigt, bei eintretender Trübung filtrirt, mit concentrirtem kohlensaurem Kalium im grossen Ueberschuss vermischt, mit Aether geschüttelt, von der abgehobenen ätherischen Lösung der Aether abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Weingeist und Aether vermischt, mit Thierkohle entfärbt und in sehr gelinder Wärme verdunstet.

Das Hyoscyamin krystallisirt in seideglänzenden, sternförmig vereinigten Nadeln, löst sich ziemlich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schmilzt in gelinder Wärme und verflüchtigt sich in höherer Temperatur theilweise unzersetzt; auch bei der Destillation mit Wasser soll es sich etwas verflüchtigen. Es wirkt sehr giftig und erweitert die Pupille. — Jod bringt in der wässrigen Lösung einen kermesfarbigen Niederschlag hervor; mit concentrirter Salpetersäure bildet es eine farblose Lösung; von den wässrigen Alkalien wird es in der

Wärme unter Ammoniakentwickelung zersetzt. — Das Hyoscyamin reagirt alkalisch und die Salze sollen zum Theil krystallisiren. — Platinchlorid fällt die Salzlösungen nicht; Goldchlorid fällt sie gelblichweiss.

Cocain, $C_{16}H_{21}NO_4$ (?). — In Peru und anderen Ländern Südamerikas werden die Blätter von Erythroxylon coca namentlich von den Indianern mit etwas Kalk vermischt gekaut und sollen aufregend wirken, ja nach den noch zu bestätigenden Berichten einiger Reisenden (z. B. Tschudi) sogar die Nahrung einige Zeit ersetzen können. In den Blättern kommt das von Niemann (Ann. 114, 213. Jahresber. 1860, 365) untersuchte Cocain vor. — Die Blätter werden zerschnitten, mehrere Tage mit Alkohol, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, digerirt und dann abgepresst. Die filtrirte braungrüne Lösung wird mit Kalkbrei im Ueberschuss vermischt, das alkalische Filtrat mit Schwefelsäure neutralisirt, nach dem Abdestilliren des Weingeistes im Wasserbade verdunstet, durch Vermischen mit dem zwanzigfachen Volum Wasser Chlorophyll und harzige Stoffe abgeschieden, die abgegossene Flüssigkeit mit kohlensaurem Natrium gefällt und dem Niederschlage mit Aether das Cocain entzogen. Es bleibt beim Verdunsten als gelbliche, amorphe, bald krystallinisch werdende Masse (etwa $^1/_4$ Proc. der Blätter), welche nach dem Waschen mit kaltem Weingeist rein ist, und auch durch Schütteln der ätherischen Lösung mit sehr verdünnter Schwefelsäure, Fällen der wässrigen Schicht mit kohlensaurem Natrium und Waschen des Niederschlages mit wenig Weingeist gereinigt werden kann. — Das Cocain krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in wässrigem Weingeist in ziemlich grossen, farblosen Prismen, löst sich in 704 Th. Wasser bei 12°, leichter in Weingeist, sehr leicht in Aether, schmeckt bitterlich, bewirkt Absonderung des Speichels und hinterlässt auf der Zunge eine eigenthümliche Betäubung, schmilzt bei 98° und wird beim Erstarren erst nach einiger Zeit wieder krystallinisch. Es reagirt alkalisch, bildet mit den Säuren leicht lösliche, schwierig krystallisirende Salze, aus deren Lösungen Alkalien das Cocain wieder fällen, welches in den fixen Alkalien langsam, in Ammoniak leicht löslich ist. — Salzsaures Cocain krystallisirt in strahlig gruppirten Nadeln; mit Platinchlorid bildet es eine graugelbe, krystallinische Verbindung; Goldchlorid bringt selbst in der sehr verdünnten Lösung einen hellgelben Niederschlag, $C_{16}H_{21}NO_4, HCl, AuCl_3$, hervor, der sich beim Erwärmen löst und dann in Blättchen krystallisirt; beim Erwärmen entwickelt diese Verbindung Benzoesäure in reichlicher Menge. — Schwefelsaures Cocain ist ein beim längeren Stehen krystallisirender Firniss; salpetersaures Cocain krystallisirt noch schwieriger.

Das Cocain besitzt mit dem Atropin grosse Aehnlichkeit, unterscheidet sich aber von letzterem dadurch, dass es nicht erweiternd auf die Pupille wirkt und seine Salze mit kohlensaurem Ammonium und Zinnchlorür einen Niederschlag geben.

Aconitin, $C_{30}H_{47}NO_7$. — Von Geiger und Hesse (Ann. 7, 276) 1833 in Aconitum napellus entdeckt, von Morson (Ann. 24, 211) und Planta (Ann. 74, 257) später noch untersucht — Der mit Alkohol aus den getrockneten Blättern bereitete Auszug wird mit Kalk vermischt, filtrirt, mit Schwefelsäure Gyps gefällt und verdunstet; der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Kalium das Aconitin gefällt, dieses in Weingeist gelöst, die Lösung mit Kohle entfärbt, verdunstet, der Rückstand in Schwefelsäure gelöst, wieder mit kohlensaurem Kalium zersetzt und der Niederschlag mit Aether ausgezogen, welcher das Aconitin auflöst und beim Verdunsten wieder abscheidet. Zur vollständigen Reinigung wird es in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung unter Umrühren in Wasser gegossen, wobei es sich als dichter, pulveriger

Niederschlag abscheidet. — Das Aconitin ist ein farbloses, nicht krystallinisches Pulver, kaum in Wasser, sehr leicht in Weingeist, weniger in Aether löslich, schmilzt bei 80°, bräunt sich bei 120° und zersetzt sich vollständig in höherer Temperatur. Es wirkt giftig und erweitert vorübergehend die Pupille. Von concentrirter Schwefelsäure wird es gelb, dann violett gefärbt, mit Salpetersäure bildet es eine farblose Lösung, Jodtinctur fällt es kermesfarben.

Das Aconitin reagirt stark alkalisch und bildet mit den Säuren nicht krystallisirbare Salze.

Salzsaures Aconitin, $C_{30}H_{47}NO_7, 2HCl$, entsteht, wenn bei 100° Salzsäuregas über Aconitin geleitet wird. Die Lösung giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag, mit Goldchlorid einen gelben Niederschlag:

$$C_{30}H_{47}NO_7, HCl, AuCl_3 + H_2O.$$

Nach Hübschmann (Jahresber. 1857, 416) enthalten die Aconitumarten neben Aconitin noch eine andere Base, das Napellin, welches durch Behandlung des rohen Aconitins mit wenig Aether, Lösen des Rückstandes in absolutem Alkohol, Vermischen der Lösung bis zu eintretender Trübung mit essigsaurem Blei, Fällen des Filtrats mit Schwefelwasserstoff, Verdunsten der Lösung unter Zusatz von kohlensaurem Kalium, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol, Entfärben der Lösung mit Thierkohle und Verdunsten derselben, als weisses, bitter schmeckendes Pulver zurückbleibt. Es ist wenig löslich in Aether, in Wasser und Weingeist löslicher als Aconitin, reagirt alkalisch, neutralisirt die Säuren und wird aus seinen Salzen nicht durch Ammoniak gefällt.

Pelosin (Cissampelin), $C_{18}H_{21}NO_3$. — Es findet sich in der Wurzel von Cissampelos pareira — Radix Pareirae des Handels —, einer amerikanischen Menispermee, wurde von Wiggers 1838 (Ann. 27, 29) entdeckt und von ihm (Ann. 33, 81) und Boedeker (Ann. 69, 53) untersucht. — Die zerschnittene Wurzel wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, der filtrirte Auszug nach dem Erkalten mit (nicht überschüssigem) kohlensaurem Natrium vermischt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet, wieder in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und der dann mit kohlensaurem Natrium entstehende Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen mit wasserfreiem Aether ausgezogen. — Aus ätherischer Lösung setzt sich das Pelosin beim Verdunsten als blassgelber, amorpher Firniss ab, der sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol löst, bittersüss schmeckt, beim Erhitzen leicht schmilzt und sich dann zersetzt. — Mit Wasser bildet das Pelosin immer, wenn es mit ihm in Berührung kommt, ein Hydrat, welches in Aether unlöslich ist und bei 120° das Krystallwasser verliert. — Bei der Destillation mit Kalihydrat entwickelt es Methylamin, Dimethylamin und eine Pyrrolbase (Williams, Jahresber. 1858, 375). Von Salpetersäure wird es verharzt. — Es reagirt alkalisch und bildet unkrystallisirbare Salze.

Salzsaures Pelosin, $C_{18}H_{21}NO_3, HCl$. Weisse, amorphe Flocken, welche trocknes Salzsäuregas aus der ätherischen Lösung des Pelosins fällen, sie sind sehr hygroskopisch und leicht löslich in Wasser und Weingeist. — Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben, amorphen Niederschlag hervor: $C_{18}H_{21}NO_3, HCl, PtCl_2$.

Das Pelosin zersetzt sich an der Luft im feuchten Zustande sehr rasch, wird gelb, entwickelt Ammoniak und löst sich nicht mehr in Aether, absoluter Alkohol löst dann in der Siedhitze eine basische

Substanz, Pellutein, welche sich beim Erkalten in bräunlichgelben Flocken abscheidet (Boedeker).

Chelerythrin, Sanguinarin, $C_{19}H_{17}NO_4$ (Dana, Probst, Ann. 29, 120; 31, 250. Schiel, Ann. 43, 233. Journ. f. prakt. Chem. 67, 61). — Das Sanguinarin wurde von Dana in der Wurzel von Sanguinaria Canadensis, das Chelerythrin von Probst in Chelidonium majus und der Wurzel von Glaucium luteum entdeckt und von Probst und Schiel die Identität beider erkannt. — Die das Chelerythrin enthaltende ätherische Lösung aus Chelidonium (vergl. Chelidonin) wird verdunstet, die terpentinartige Masse in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung wieder verdunstet und der Rückstand — salzsaures Chelerythrin — mit Aether gewaschen. Wasser löst ihn mit Zurücklassung von salzsaurem Chelidonin, die Lösung wird so oft verdunstet und wieder mit Wasser aufgenommen, als noch salzsaures Chelidonin bleibt, zuletzt mit Ammoniak das Chelerythrin gefällt, ausgewaschen, getrocknet und in Aether gelöst, aus dem sich die reine Substanz beim Verdunsten abscheidet. — Durch den ätherischen Auszug der Wurzel von Sanguinaria Canadensis wird Salzsäuregas geleitet, das gefällte salzsaure Sanguinarin in Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag nach dem Trocknen in Aether gelöst; die ätherische Lösung wird mit Thierkohle entfärbt, mit Salzsäure daraus wieder das salzsaure Sanguinarin gefällt und dieses mit Ammoniak zersetzt. — Das Chelerythrin wird durch Alkalien aus seinen Salzen als käsiger Niederschlag gefällt, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in absolutem Weingeist in warzigen Krystallen, scheidet sich aus der ätherischen Lösung beim Verdunsten als klebrige, terpentinartige Masse ab, löst sich nicht in Wasser, erweicht bei 65°, schmeckt brennend scharf und wirkt giftig und sein Staub erregt heftiges Niesen. Mit Säuren übergossen färbt es sich orangeroth oder bildet damit ebenso gefärbte Lösungen.

Salzsaures Chelerythrin. Rothe, in Wasser und Weingeist lösliche krystallinische Masse, deren Lösung mit Platinchlorid einen orangerothen Niederschlag, $C_{19}H_{17}NO_4, HCl, PtCl_2$, liefert. — Schwefelsaures Chelerythrin ist schwierig krystallisirt zu erhalten.

Chelidonin, $C_{19}H_{17}N_3O_3 + H_2O$ (?) (Probst, Ann. 29, 123. Reuling, Ann. 29, 131. Will, Ann. 35, 113). — Es findet sich zugleich mit dem Chelerythrin in Chelidonium majus, am reichlichsten in der Wurzel. — Die Wurzel wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, der Auszug mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, ausgepresst und noch feucht in schwefelsäurehaltigen Weingeist aufgenommen; nach Zusatz von Wasser wird der Weingeist abdestillirt, die Lösung mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag wieder ausgewaschen, abgepresst, in gelinder Wärme getrocknet, zerrieben und mit Aether Chelerythrin ausgezogen. Das vom Aether nicht Gelöste wird in sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit dem Doppelten concentrirter Salzsäure vermischt, worauf nach einiger Zeit ein körnig krystallinischer Niederschlag entsteht, der mit kaltem Wasser, dann mit verdünntem Ammoniak gewaschen und nochmals in verdünnter Schwefelsäure gelöst und wie oben beschrieben, behandelt wird. Das so erhaltene weisse Chelidonin wird in heissem Weingeist gelöst, aus welchem es beim Erkalten und Verdunsten krystallisirt; es kann auch in heisser Essigsäure gelöst werden, da diese Lösung beim Verdunsten reines Chelidonin absetzt.

Das Chelidonin krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, kleinen Tafeln, wird aus seinen Salzlösungen durch Alkalien als käsiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag gefällt, löst sich in Weingeist

und Aether, nicht in Wasser, verliert bei 100° das Krystallwasser, schmilzt bei 130° und bräunt sich in höherer Temperatur. Es schmeckt stark bitter und wirkt nicht giftig.

Salzsaures Chelidonin scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in sauer reagirenden, bitter schmeckenden Salzkrusten aus und löst sich in 325 Th. Wasser von 18°. — Platinchlorid bringt in der Lösung einen gelben, zuerst flockigen, später körnig werdenden Niederschlag, $C_{19}H_{17}N_3O_3, HCl, PtCl_2$, hervor. — Salpetersaures Chelidonin bildet ziemlich grosse, schwer lösliche Krystalle. — Schwefelsaures Chelidonin setzt sich beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in absolutem Alkohol in Krystallen ab, bildet aber bei rascherem Verdunsten eine gummiartige Masse, die leicht in Wasser und Weingeist löslich ist. — (Nach Reuling soll das Chelidonin mit den Säuren gelb gefärbte Salze bilden; wahrscheinlich war Chelerythrin beigemengt.)

Corydalin. — Es findet sich in den Wurzeln von Corydalis bulbosa, C. sabacea und Aristolochia serpentaria und wurde 1826 von Wackenroder entdeckt, später von Peschier (N. Journ. v. Trommsdorff, 17, 80), Winkler (Centralbl. 1832, 301), Ruickholdt (Ann. 64, 369), Müller (Jahresber. 1859, 570) und Leube (Jahresber. 1860, 369) untersucht. — Die Wurzel wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, der Auszug mit kohlensaurem Natrium gefällt, der Niederschlag wieder in verdünnter Salzsäure gelöst und daraus mit kohlensaurem Natrium gefällt, dann ausgewaschen, getrocknet und mit Terpentinöl hingestellt; dieses löst das Corydalin und tritt es an salzsäurehaltiges Wasser wieder ab, aus dem es mit Kali gefällt wird.

Das Corydalin ist ein weisses, lockeres, amorphes Pulver (Müller; nach Wackenroder krystallisirt es in grüngelben, glasglänzenden Prismen), von bitterem Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schmilzt bei 60° bis 70°, zersetzt sich in höherer Temperatur und färbt sich im directen Sonnenlicht und bei längerem Erhitzen bis nahe zum Schmelzen intensiv gelb. — Mit concentrirter Salpetersäure giebt es eine gelbe Flüssigkeit, concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkel gelbrother Färbung, mit verdünnten Säuren giebt es farblose Lösungen, liefert aber keine krystallinischen Verbindungen mit ihnen (Müller; nach Wackenroder krystallisiren einige Salze). Natron bringt in der Lösung der Salze einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag hervor. — Nach Müller und Leube entspricht die Zusammensetzung des Corydalins der Formel $C_{46}H_{29}N_2O_7$.

Glaucopikrin (Probst, Ann. 31, 254). — Es kommt in der Wurzel von Glaucium luteum vor. — Die zerquetschte Wurzel wird mit Essigsäure ausgezogen, der Auszug mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag wieder in Essigsäure aufgenommen und mit Eichenrindenauszug gefällt; dieser Niederschlag wird mit Kalkhydrat und Weingeist gelinde erwärmt, durch die filtrirte Flüssigkeit Kohlensäure geleitet und die wieder filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet; der Rückstand wird mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung verdunstet und das sich absetzende Glaucopikrin nach dem Waschen mit wenig Aether in heissem Wasser gelöst. — Beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung setzt sich das Glaucopikrin in kleinen, weissen, körnigen Krystallen ab, die sich in kochendem Wasser und Alkohol, weniger in Aether lösen, bitter schmecken und die Säuren vollständig neutralisiren. — Salzsaures Glaucopikrin bildet glasglänzende, luftbeständige Krystalle.

Beim Erwärmen des Glaucopikrins mit überschüssiger Schwefelsäure im Wasserbade wird es grasgrün und in eine zähe Masse verwandelt.

Glaucin (Probst, Ann. 31, 242). — Es findet sich in den Blättern von Glaucium luteum. — Die Blätter werden mit Essigsäure zerquetscht und ausgepresst, der Saft wird dann durch Aufkochen geklärt, mit salpetersaurem Blei ausgefällt, aus der Lösung das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt und die neutralisirte Flüssigkeit mit Eichenrindenauszug gefällt; der Niederschlag wird mit Kalkhydrat und Alkohol in gelinder Wärme behandelt, durch den alkoholischen Auszug Kohlensäure geleitet, der Weingeist verdunstet, der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen und in heissem Wasser gelöst. — Beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung setzt sich das Glaucin in weissen, aus kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen bestehenden Rinden, aus der ätherischen Lösung als terpentinartige Masse ab und aus seinen Salzen wird es von Ammoniak als käsige, bald zähe und fadenziehend werdende Masse gefällt. In kochendem Wasser schmilzt es und löst sich in ziemlicher Menge; in der Hitze wird es zersetzt ohne zu sublimiren. Es schmeckt bitter und scharf, reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren neutrale Salze. — Salzsaures Glaucin. In Wasser und Weingeist leicht lösliche, seideglänzende Nadeln. — Schwefelsaures Glaucin gleicht der vorigen Verbindung. — Das Glaucin bildet mit verdünnter Schwefelsäure eine rothe Lösung, mit concentrirter Schwefelsäure eine beim Erwärmen sich tief violett färbende Lösung, deren Farbe sich auf Zusatz von Wasser in Roth verwandelt und in der Ammoniak einen indigblauen, in Alkohol mit gleicher Farbe löslichen Niederschlag hervorbringt.

Menispermin. — Es wurde von Pelletier und Couerbe (Ann. 10, 196) in den Kokkelskörnern (von Menispermum Cocculus) gefunden, in welchen es mit dem Picrotoxin und Paramenispermin vorkommt.

Die gröblich gepulverten Körner werden mit Weingeist ausgekocht, der Auszug verdunstet und der Rückstand zuerst mit reinem Wasser, dann mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht; die saure Lösung wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in Essigsäure gelöst, die Lösung wieder mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag nach dem Trocknen in Weingeist gelöst, woraus beim freiwilligen Verdunsten sich zuerst eine gelbe, harzige Substanz, dann schöne prismatische Krystalle, in einer schleimigen Mutterlauge vertheilt, abscheiden; die gelbe, harzige Substanz kann durch Abspülen mit kaltem Alkohol entfernt werden, die Krystalle, das Menispermin, lösen sich in kaltem Aether und können durch Verdunsten desselben wieder gewonnen werden; die schleimige Substanz löst sich in heissem absolutem Weingeist und setzt sich daraus wieder in Krystallen ab, welche das Paramenispermin sind.

Das Menispermin krystallisirt in weissen, durchsichtigen Prismen, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 120° und zersetzt sich in höherer Temperatur, löst sich ungefärbt in erwärmter concentrirter Schwefelsäure, wird von Salpetersäure in der Wärme in ein gelbes Harz und Oxalsäure verwandelt, reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren Salze. Es scheint nicht giftig zu wirken.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in Nadeln.

Das Paramenispermin bildet vierseitige Prismen, ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether, leicht löslich in absolutem Alko-

hol, schmilzt bei 250° und sublimirt bei derselben Temperatur. In verdünnten Säuren ist es löslich ohne Salze damit zu bilden.

Menispermin und Paramenispermin sollen gleiche Zusammensetzung besitzen.

Colchicin (Geiger, Ann. 7, 274). — Es kommt in Colchicum autumnale vor. — Aus den Samen wird es auf ganz ähnliche Weise dargestellt wie das Hyoscyamin aus dem Bilsenkrautsamen.

Das Colchicin krystallisirt in zarten, sehr bitter schmeckenden Nadeln, löst sich ziemlich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether, schmilzt in gelinder Wärme, färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure gelbbraun, mit concentrirter Salpetersäure violett bis blau, welche Farbe bald in Grün oder Gelb übergeht. Es wirkt sehr giftig. — Das Colchicin reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren zum Theil krystallisirbare Salze, welche von Platinchlorid gefällt werden.

Nach Oberlin (Jahresber. 1856, 548) ist dieses Colchicin ein gemengtes Product, aus welchem sich ein neutraler, stickstoffhaltiger Körper, das Colchicein ($C_{35}H_{44}N_2O_{11}$?), abscheiden lässt. — Die wässrige Colchicinlösung wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure concentrirt, wobei sie sich gelb färbt und nach mehrwöchentlichem Stehen Krystalle von Colchicein absetzt, die gepulvert, mit Wasser gewaschen und aus Weingeist oder Aether umkrystallisirt werden. — Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, schmeckt bitter, ist kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich, schmilzt bei 155° und bräunt sich bei 200°. Concentrirte Salpetersäure löst es mit gelber Farbe, die aus Violett in Roth und wieder in Gelb übergeht; concentrirte Schwefelsäure bildet eine selbst nach dem Verdünnen mit Wasser gelbe Lösung, aus der sich beim Stehen braune Flocken absetzen; Salzsäure löst es mit hellgelber Farbe. In den Alkalien ist es löslich, Eisenchlorid färbt es grün, mit neutralem und basisch essigsaurem Blei, salpetersaurem Silber, Sublimat, Platinchlorid und Galläpfeltinctur giebt es keinen Niederschlag. Beim Vermischen von concentrirten Lösungen des Colchiceins und Barythydrats in Holzgeist entsteht ein Niederschlag. — Wird der alkoholische Extract der Samen von Colchicum autumnale nach Entfernung des Oels und Stärkemehls in Alkohol gelöst, mit Kohle entfärbt, die Kohle kochend mit Alkohol ausgezogen, vom alkoholischen Auszug der Weingeist abdestillirt, der zurückbleibende Syrup in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert, so entsteht ein Niederschlag und die davon filtrirte Flüssigkeit liefert nach einigen Wochen Krystalle von Colchicein; in der davon getrennten Mutterlauge ist kein Zucker enthalten.

Delphinin. — Es findet sich in den Stephanskörnern (Delphinium staphisagria) und wurde 1820 fast gleichzeitig von Lessaigne und Feneulle und von Brandes entdeckt; später ist es noch untersucht von Henry (Ann. 8, 197) und Couerbe (Ann. 9, 101).

Der aus den zerstossenen Körnern bereitete weingeistige Auszug wird verdunstet, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und die Lösung mit Kali oder Ammoniak gefällt; der Niederschlag wird in Weingeist gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und durch Verdunsten derselben unreines Delphinin gewonnen. Zur Reinigung wird es in verdünnter Schwefelsäure gelöst, durch Zutropfen verdünnter Salpetersäure ein Harz und aus der nach 24 Stunden abgegossenen Flüssigkeit mit Kali Delphinin gefällt, welches in absolutem

Weingeist gelöst, durch Verdunsten der Lösung wieder abgeschieden, mit Wasser gewaschen und mit Aether ausgezogen wird, der einen nicht krystallinischen gelblichen Körper, Staphisagrin, ungelöst lässt. — Das Delphinin ist ein gelblicher, harziger Körper, der ein weisses Pulver giebt, sich in Aether und Weingeist, kaum in Wasser löst, bei 120° schmilzt, sich in höherer Temperatur zersetzt und unerträglich scharf schmeckt. — Das Delphinin reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren Salze, die nicht zu krystallisiren scheinen.

Emetin. — Von Pelletier und Magendie wurde diese Substanz 1817 (Ann. de Chim. et de Phys. 4, 172) in der Ipecacuanhawurzel (Cephaelis Ipecacuanha) gefunden und soll auch in der Richardsonia scabra (Rochleder und Willigk, Ann. 30, 287) vorkommen; sie wurde noch von Buchner (Repert. 7, 289) und von Dumas und Pelletier (Ann. de Chim. et de Phys. 24, 180) untersucht. — Die gepulverte Wurzel wird erst mit Aether, dann mit Weingeist ausgezogen, der weingeistige Auszug mit Wasser vermischt, durch Abdampfen concentrirt, filtrirt und aus dem Filtrat mit Magnesia das Emetin gefällt; es wird mit Wasser gewaschen, in Weingeist gelöst, durch Verdunsten wieder daraus abgeschieden, in einer Säure gelöst, die Lösung mit Kohle entfärbt und endlich mit einem Alkali das Emetin wieder gefällt. — Es ist ein gelbliches, an der Luft dunkler werdendes Pulver, wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser, kaum in Aether, leicht in Weingeist löslich; schon bei 50° fängt es an zu schmelzen. Es schmeckt schwach bitter und bewirkt heftiges Erbrechen. — Das Emetin reagirt alkalisch und bildet nicht krystallisirende Salze.

Curarin (Roulin und Boussingault, Ann. de Chim. et de Phys. 39, 24. Pelletier und Petroz, ibid. 40, 213). — Es ist in dem Pfeilgift enthalten, dessen sich die Wilden des tropischen Amerikas zum Vergiften ihrer Pfeile bedienen. — Das Curare, eine feste, schwarze, harzige Masse, wird nach dem Pulvern mit kochendem Weingeist ausgezogen, der Auszug mit Wasser vermischt und der Weingeist abdestillirt; die zurückbleibende wässrige Lösung wird vom ausgeschiedenen Harze abgegossen, mit Thierkohle entfärbt, mit Galläpfelauszug gefällt und der gelbe das Curarin enthaltende Niederschlag in heisser, verdünnter Oxalsäure gelöst; bei Digestion der Lösung mit Magnesia werden Gerbsäure und Oxalsäure gefällt, während das Curarin gelöst bleibt und durch Verdunsten der Lösung, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Verdunsten der weingeistigen Lösung in gelinder Wärme gewonnen wird. — Das Curarin ist eine gelbliche, durchscheinende, amorphe, an der Luft zerfliessliche Masse, die sich nicht in Aether, in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen löst, in der Wärme schmilzt und sich zersetzt. Das Curarin wirkt innerlich nicht giftig, verursacht aber beim Eindringen in eine Wunde schnellen Tod. — Es reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren nicht krystallisirende Verbindungen.

Agrostemmin. — Nach Schulze (Ann. 68, 350) soll dieses Alkaloid im Samen von Agrostemma Githago vorkommen, was Crawfurd (Jahresber. 1857, 530) nicht bestätigt fand. — Man zieht mit schwachem Alkohol und etwas Essigsäure aus, vermischt die concentrirte Lösung mit Magnesia und behandelt den getrockneten Niederschlag mit Weingeist, aus dem beim Verdunsten das Agrostemmin krystallisirt. — Gelbliche, leicht schmelzbare Blättchen, wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich. Concentrirte Schwefelsäure färbt sie erst roth, dann schwarz. Das Agrostemmin reagirt alkalisch und bildet krystallisirende Salze. — Das schwefelsaure Salz krystallisirt gut. — Platinchlorid bildet einen braunen, krystallinischen Niederschlag. — Goldchlorid giebt eine

aus der alkoholischen Lösung langsam in gelben Körnern krystallisirende Verbindung.

Anchietin? (Peckolt, Jahresber. 1859, 572). — Es soll in der Wurzelrinde von Anchieta salutaris vorkommen und der zum Brei zerstampften frischen Wurzel, nachdem Gährung eingetreten ist, mit verdünnter Salzsäure entzogen und daraus durch Ammoniak wieder gefällt werden. — Strohgelbe Krystalle, ekelerregend schmeckend, nicht in Aether und kaltem Wasser, wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich; beim Erhitzen auf dem Platinblech verflüchtigen sie sich und mit Säuren bilden sie krystallisirbare Salze.

Bitterstoffe, Farbstoffe u. s. w., alphabetisch geordnet.

§. 624. Absynthin, Wermuthbitter. — Das bittere Princip von Artemisia Absinthium (Mein, Ann. 8, 61. Luck, Ann. 78, 87). — Der weingeistige Auszug des Krautes wird zur Syrupsconsistenz gebracht, mit Aether geschüttelt und der beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibende Rückstand mit verdünntem Ammoniak und dann mit verdünnter Salzsäure behandelt. Das Ungelöste wird in Weingeist aufgenommen, mit essigsaurem Blei bis zur Trübung vermischt, Schwefelwasserstoff in die Lösung geleitet und die vom Schwefelblei befreite und mit Wasser vermischte Flüssigkeit verdunstet. — Das Wermuthbitter scheidet sich in gelben, harzigen Tropfen ab, die beim Uebergiessen mit Wasser undurchsichtig werden und nach einiger Zeit undeutlich krystallinisch erstarren. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist, schwieriger in Aether und auch in concentrirter Essigsäure, schmilzt in kochendem Wasser, reagirt sauer, löst sich etwas in wässrigem Ammoniak, leichter in Aetzkali mit gelber Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit röthlichgelber Farbe, die Lösung wird an der Luft indigblau und giebt mit Wasser einen nicht mehr bitter schmeckenden Niederschlag. Die mit wenig Kali vermischte weingeistige Lösung giebt mit essigsaurem Blei einen gelben Niederschlag, der sich bald in Bleioxyd und Wermuthbitter — das in Weingeist gelöst bleibt — zerlegt. Die Zusammensetzung des Wermuthbitters soll $\mathrm{C_8H_{11}O_5}$ (?) sein.

Alkannaroth, $\mathrm{C_{17}H_{20}O_4}$ (?). — Es findet sich in der Anchusa tinctoria (falschen Alkannawurzel) und ist von Bolley und Wydler (Ann. 62, 141) untersucht. — Die zerschnittenen Wurzeln werden zuerst mit Wasser ausgezogen, dann wieder getrocknet und mit Weingeist ausgezogen. Der weingeistige Auszug wird mit etwas Salzsäure vermischt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und darauf verdunstet. Das Alkannaroth bleibt als dunkelrothe, harzähnliche, spröde, nicht sauer reagirende Masse, deren weingeistige Lösung von Alkalien blau gefärbt wird, auf Zusatz von Säuren rothe Flocken abscheidet, von Zinnchlorid violett, von basisch essigsaurem Blei graublau gefällt wird. — Das Alkannaroth soll beim Kochen seiner weingeistigen Lösung unter Aufnahme von Wasser und Austreten von Kohlensäure in Alkannagrün übergehen; wird der weingeistige Auszug der Wurzel ohne Zusatz von Salzsäure unter Kochen eingedampft, so bleibt ein schwarzgrüner Rückstand, der sich theilweise in Wasser mit intensiv brauner Farbe löst; aus dem Ungelösten nimmt Aether Viel mit grüner Farbe auf und hinterlässt es beim Abdampfen als Alkannagrün.

Ambrain (Pelletier und Caventou, Ann. 6, 24). — In der grauen Ambra — eine Absonderung, die sich am Bauche einiger Pottfische findet — findet sich diese Substanz, welche mit kochendem Alkohol ausgezogen wird. Sie krystallisirt in farblosen, warzenförmig vereinigten Nadeln, ist ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen, schmilzt bei 30° und destillirt in höherer Temperatur theilweise unzersetzt. — Beim Kochen mit Salpetersäure verwandelt sich das Ambrain in eine stickstoffhaltige Säure, die in gelblichen Blättchen krystallisirt, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist, bei 100° schmilzt, mit den Alkalimetallen lösliche, mit den übrigen Metallen gelbe, unlösliche Salze bildet.

Das Ambrain scheint dem Cholesterin nahe zu stehen.

Anemonin, $C_{15}H_{12}O_6$. — Es findet sich im Kraute verschiedener Anemonen (Anemone pulsatilla, A. pratensis, A. nemorosa), wurde darin von Hagen entdeckt und von Schwarz (Magazin f. Pharm. 10, 193; 19, 168), Löwig und Weidmann (Ann. 32, 276) und Fehling (Ann. 38, 278) untersucht. — Aus dem über diesen Blättern destillirten Wasser scheidet sich nach einigen Wochen eine weisse Substanz ab, die aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wird. — Rhombische, geruchlose Krystalle, in kaltem Alkohol, Wasser und Aether wenig löslich, unter 150° erweichend, bei 150° Wasser und scharfe Dämpfe entwickelnd und über 300° verkohlend. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Anemonin geschwärzt, concentrirte Salzsäure zersetzt es, Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure; Braunstein und Schwefelsäure entwickeln Ameisensäure; Chlor erzeugt ein flüchtiges, ölartiges Substitutionsproduct. — Beim Kochen des Anemonins mit Bleioxyd setzt sich aus dem heissen Filtrat eine Verbindung $C_{15}H_{12}O_6, Pb_2O$ in Krystallen ab; auch bei Anwendung von kohlensaurem Silber erhält man eine krystallisirte Verbindung. In Alkalien löst sich das Anemonin mit gelber Farbe unter Bildung einer Säure und einer anderen Substanz: Wird Anemonin mit Barytwasser gekocht, das überschüssige Barium mit Kohlensäure entfernt, das Filtrat mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so bleibt beim Verdunsten der Lösung eine braune, durchscheinende, nicht krystallinische, hygroskopische Masse, die sich kaum in Alkohol, nicht in Aether löst, sauer reagirt und die kohlensauren Salze zersetzt; man hat sie Anemoninsäure genannt. Das gefällte kohlensaure Barium enthält noch eine gelbe, krystallisirbare Substanz beigemengt.

Nach Schwarz (l. c.) geht bei der Destillation der Anemoneblätter mit Wasser zugleich mit dem Anemonin eine amorphe, kaum in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in den Alkalien mit gelber Farbe lösliche Substanz über, welche ebenfalls Anemoninsäure genannt ist; ihre Zusammensetzung ist $C_{15}H_{14}O_7$.

Antiarin, $C_{14}H_{20}O_5$. — Es ist der giftige Bestandtheil des Pfeilgiftes — Upas antiar — der Einwohner Javas und ist von Mulder (Ann. 28, 304) untersucht. — Der weingeistige Auszug des Upas antiar wird mit Wasser behandelt und die wässrige Lösung zum Syrup verdunstet, aus welchem das Antiarin in Blättchen anschiesst. — Es ist geruchlos, schwerer als Wasser, löslich in 251 Th. Wasser, 70 Th. Alkohol und 2792 Th. Aether von 22°,5, in 27,4 Th. Wasser von 100°, verliert bei 112° etwas mehr als $2H_2O$, schmilzt bei 220°,6 und erstarrt wieder zu einer glasartigen Masse, bräunt und zersetzt sich bei 240°,5. — Das Antiarin reagirt weder sauer noch alkalisch und scheint sich in Säuren und Alkalien unverändert zu lösen. — In eine Wunde gebracht bewirkt es unfehlbar den Tod.

Arnicin (Walz, Jahresber. 1860, 544). — Scharfer Stoff der Arnica montana. Soll aus Aether in farblosen Nadeln anschiessen, nach späteren Angaben eine goldgelbe Masse sein, die Zusammensetzung $C_{35}H_{54}O_7$ besitzen und sich leicht in Alkalien lösen, ohne sie zu neutralisiren.

Asaron, $C_{20}H_{26}O_5$. — Dieser in der Wurzel von Asarum europaeum vorkommende Stoff wurde von Goertz und von Lassaigne und Feneulle schon beobachtet, von Graeger 1830 (Inauguraldiss.) zuerst und dann von Blanchet und Sell (Ann. 6, 297) und Schmidt (Ann. 53, 156) näher untersucht. — Bei der Destillation der Wurzel mit Wasser verflüchtigt sich das Asaron mit den Wasserdämpfen und krystallisirt theils im Halse der Retorte, schwimmt theils in Oeltropfen auf dem Destillat. — Das Asaron krystallisirt in weissen, klinorhombischen Krystallen, ohne Geruch und Geschmack, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und den flüchtigen Oelen, verwandelt sich bei längerem Kochen mit Weingeist in eine isomerische Modification, die beim Verdunsten der Lösung als rothe, harzige, mit Wasserdämpfen nicht mehr überdestillirende Substanz übrig bleibt, schmilzt bei 40° (56°), erstarrt wieder bei 27°, fängt bei 280° an zu sieden, geht aber bald in eine rothe, nicht mehr unzersetzt flüchtige Materie über. — Von concentrirter Schwefelsäure wird es gelöst, Wasser scheidet es wieder aus der Lösung ab; Salpetersäure oxydirt es

zu Oxalsäure; mit chromsaurem Kalium oder Braunstein und Schwefelsäure wird es in ein rothes Harz verwandelt, Bleisuperoxyd und Schwefelsäure sind ohne Einwirkung. Chlor wird unter starker Wärmeentwickelung absorbirt, das Asaron schmilzt, färbt sich erst roth, dann grün und verwandelt sich in ein nicht unzersetzt flüchtiges, amorphes Substitutionsproduct.

Asclepion, $Ꞓ_{20}H_{34}Θ_3$. — Es findet sich im weissen Milchsaft der Asclepias syriaca und wurde von List (Ann. 69, 125) untersucht. — Der beim Abschneiden der Pflanze aus der Schnittfläche hervorquellende Milchsaft coagulirt und das Albumin schliesst die Asclepiontheilchen ein; das Coagulum wird mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und der krystallinisch erstarrende Rückstand noch einmal in wasserfreiem Aether gelöst. Das Asclepion bildet weisse, krystallinische, blumenkohlähnliche Massen oder bei langsamer Verdunstung seiner Lösung feinstrahlig concentrische Krystallisationen, ist ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Aether, weniger in Terpentinöl und concentrirter Essigsäure; heisse Kalilauge lässt es unverändert. Es schmilzt bei 104° und erstarrt dann wieder amorph, stärker erhitzt färbt es sich gelb und zersetzt sich.

Bixin (Boussingault, Ann. de Chim. et de Phys. 28, 440. Kerndt, Jahresber. 1849, 457). — In dem Orlean, welcher in Südamerika aus dem Fruchtfleisch von Bixa orellana dargestellt wird, ist dieser Farbstoff zugleich mit einem anderen, dem Orellin, enthalten. — Der Orlean wird mit Sodalösung ausgezogen und der Auszug mit Essigsäure gefällt. Der Niederschlag ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether mit Orangefarbe löslich, wird von concentrirter Schwefelsäure erst blau, dann violett, von Salpetersäure grün, später gelb gefärbt. — Der Orlean dient zum Orangefärben der Seide.

Bresilin (Chevreul, Bonsdorff). — Im Brasilholz (von Caesalpinia echinata) ist ein dem Hämatoxylin ähnlicher, vielleicht damit identischer Stoff enthalten, der in kleinen, orangefarbenen Nadeln krystallisirt, sich in Wasser, Weingeist und Aether löst, beim Erhitzen theilweise unzersetzt sublimirt und mit Salpetersäure Pikrinsäure liefert. Die gelbrothe, wässrige Lösung färbt sich an der Luft dunkler, wird durch Schwefelwasserstoff entfärbt, von den Alkalien violett gefärbt und giebt mit Blei- und Zinnsalzen gefärbte Niederschläge.

Cantharidin, $Ꞓ_5H_6Θ_2$ oder $Ꞓ_{10}H_{12}Θ_4$ (Robiquet 1812, Schweigg. Journ. 4, 198. Thierry, Ann. 15, 315. Regnault, Ann. 29, 314. Lavini und Sobrero, Buchner's Repert. 100, 562). — Findet sich in Käfern der Gattung Lytta (L. vesicatoria, L. vittata) und Meloe (M. violaceus, M. autumnalis, M. fucia u. s. w.). Das Pulver der spanischen Fliegen wird im Verdrängungsapparat mit Aether behandelt, der zuerst abfliessende, fast nur Oel enthaltende, bei Seite gestellt und erst der später abfliessende auf Cantharidin verarbeitet, indem der Aether abdestillirt und das aus dem Rückstande anschiessende Cantharidin durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. — Farblose, vierseitige Säulen oder Blättchen, ohne Geruch und Reaction auf Pflanzenfarben, auf der Haut Blasen erzeugend, nicht in Wasser, wenig in kaltem, mehr in heissem Weingeist und in Aether, am leichtesten in Aceton und Chloroform löslich; auch in vielen flüchtigen und in den fetten Oelen ist das Cantharidin löslich, ebenso in heisser Salpetersäure und Essigsäure, daraus beim Erkalten krystallisirend, ferner in heisser concentrirter Schwefelsäure und durch Wasser wieder fällbar. Das Cantharidin verflüchtigt sich nicht mit den Wasserdämpfen, fängt bei 121° an zu sublimiren, etwas rascher bei 182°, schmilzt bei 205° bis 210° und sublimirt dann rasch in feinen Nadeln.

Carotin, $Ꞓ_{18}H_{24}Θ$. — Von Wackenroder (Berz. Jahresber. 12, 277) in der rothen Mohrrübe (Daucus Carota) entdeckt, später von Zeise (Ann. 62, 380) und vorzüglich von Husemann (Ann. 117, 200)

untersucht. — Zerriebene Mohrrüben werden ausgepresst, der Rückstand wiederholt mit Wasser angerührt und ausgepresst und die Pressflüssigkeiten mit etwas verdünnter Schwefelsäure und Gallustinctur vermischt. Der zähe Niederschlag wird gesammelt, abgepresst, 6 bis 7 Mal mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Weingeist ausgekocht, dann getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. — Der weingeistige Auszug setzt bald einen rothen Schlamm ab und die davon klar abgegossene Flüssigkeit nach etwa 8 Tagen weisse Körner von Mannit und in heissem Weingeist ziemlich leicht lösliche Blättchen von Hydrocarotin (siehe unten). Der fast schwarze Schwefelkohlenstoffauszug wird mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols vermischt, worauf sich nach einiger Zeit das Carotin in Krystallen abscheidet. Durch langes, sorgfältiges Waschen mit heissem Weingeist — bis ein Tropfen des Filtrats beim Verdunsten keine gelben Tröpfchen, sondern nur kreuzförmig gruppirte, kleine Carotinkrystalle absetzt — wird es vollständig gereinigt. — Das Carotin besitzt eine rothbraune Farbe und Sammetglanz, krystallisirt in kleinen Würfeln, riecht nach florentinischer Veilchenwurzel, löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol und den flüchtigen Oelen, langsam in den fetten Oelen, schwer in Aether, Chloroform und Alkohol, nicht in Wasser. — Am Lichte — langsam im zerstreuten Tageslicht, schneller im directen Sonnenlicht — verliert es allmälig die Farbe und das farblose Carotin löst sich jetzt schwierig in Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol und Aether und scheidet sich aus allen Lösungen immer nur amorph ab. Bei 150° verliert das Carotin am Gewichte, besitzt keinen Geruch mehr, ist schmutzig braunroth geworden und verhält sich gegen Lösungsmittel wie das im Sonnenlichte gebleichte. Bei 126° tritt Erweichung und bei 168° Schmelzen des Carotins zu einem dicken, dunkelrothen Liquidum ein; nach dem Erhitzen auf 250° bildet es beim Erkalten eine weiche, gelbrothe Masse und verkohlt in etwas höherer Temperatur, wobei sich in kälteren Theilen des Rohrs farblose Tropfen condensiren. In niederer Temperatur — wenn man z. B. die Lösung des Carotins in nicht entwässertem Schwefelkohlenstoff auf eine Kältemischung stellt — bildet sich ein in schneeweissen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirendes Hydrat des Carotins, das bei geringer Steigerung der Temperatur sich in Wasser und rothes, krystallisirtes Carotin und einen hellgelben Körper zerlegt, welcher ausser in der Farbe dem auf 150° erhitzten Carotin sehr ähnlich ist. — Die alkoholische Carotinlösung wird nicht von Metallsalzen gefällt und färbt sich mit Eisenchlorid nur etwas dunkler; Alkalien, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium und Mineralsäuren, mit Ausnahme der concentrirten Schwefelsäure und rauchenden Salpetersäure, lassen das Carotin unverändert. Rauchende Salpetersäure löst es mit gelbrother Farbe und Wasser fällt einen gelben, in Alkohol und Aether schwer, in Schwefelkohlenstoff nicht löslichen Körper. Concentrirte Schwefelsäure färbt es sofort purpurblau, löst es allmälig mit derselben Farbe; Wasser scheidet aus der Lösung des Carotins in Schwefelsäure dunkelgrüne Flocken von amorphem Carotin ab. Die gelbe Modification und das am Lichte veränderte und längere Zeit auf 150° erwärmte Carotin werden dagegen von Säuren nur schwarzbraun gefärbt und lösen sich mit brauner Farbe. Wässrige schweflige Säure färbt das Carotin braun, trockne dagegen sogleich indigblau, ohne dass Geruchsveränderung

eintritt; bei 125⁰ nimmt es die rothe Farbe wieder an und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff und Benzin wieder in rothen Würfeln. — Trocknes Chlor färbt das Carotin weissgelb und Wasser fällt aus der weingeistigen Lösung dieses Productes ein weisses Pulver, welches $C_{18}H_{20}Cl_4O$ zusammengesetzt zu sein scheint.

Hydrocarotin, $C_{18}H_{30}O$ (Hüsemann l. c.). — Das aus der heissen weingeistigen Lösung beim Erkalten sich fast vollständig abscheidende Hydrocarotin ist noch gelb gefärbt, wird aber durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Weingeist blendend weiss. — Es besteht aus grossen, sehr dünnen, biegsamen, weichen, seideglänzenden Blättern, aus Aether krystallisirt es in flachen, rhombischen Tafeln, löst sich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, den ätherischen und fetten Oelen, nicht in Wasser und ist leichter als letzteres. Es wird bei 100⁰ hart und brüchig, schmilzt bei 126⁰,8 und nimmt bei längerem Erhitzen auf eine dem Schmelzpunkt nahe Temperatur eine helle gelbe Farbe an; nach dem Schmelzen erstarrt es amorph, löst sich ebenso leicht wie das unveränderte Hydrocarotin in Alkohol und Aether, aber weit schwerer in Benzol und Schwefelkohlenstoff und scheidet sich aus diesen Lösungen wieder amorph ab, lässt sich überhaupt auf keine Weise wieder in den krystallisirbaren Zustand überführen. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt geht die gelbe Farbe immer mehr in Roth über, nach dem Erhitzen auf 250⁰ bleibt beim Erkalten eine gelbrothe, weiche Masse und bei 280⁰ beginnt Verkohlung, wobei weisse, zu öligen Tropfen sich condensirende Dämpfe auftreten. Die alkoholische Lösung wird nicht von Metallsalzen und Gerbsäure gefällt. Das Hydrocarotin wird nicht verändert von: Aetzbaryt, Aetznatron, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, verdünnten Mineralsäuren, trockner Salzsäure, schwefliger Säure, concentrirter Salpetersäure, Braunstein oder chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure, Bleisuperoxyd, übermangansaurem Kalium u. s. w. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt es in einen gelben, amorphen, in Alkohol und Wasser nicht, in Aether schwer, in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslichen Körper. Rauchende Salpetersäure löst es schon in der Kälte und Wasser fällt ein weisses Pulver, das leicht in absolutem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff löslich ist und daraus sich wieder amorph abscheidet. Ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure scheint dasselbe Product hervorzubringen, die Krystallblättchen laufen zu runden, auf der Flüssigkeit schwimmenden Tropfen zusammen, die amorph erstarren; diese Verbindung ist stickstoffhaltig.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Hydrocarotin feurig roth, löst es in gelinder Wärme mit derselben Farbe und Wasser fällt ein dem amorphen Hydrocarotin gleichendes Product.

Chlor, Brom und Jod bilden Substitutionsproducte. — Das Chlorproduct ($C_{18}H_{26}Cl_4O$?) ist schwer löslich in kochendem gewöhnlichem Weingeist und wird durch Wasser aus der Lösung in Aetherweingeist als weisses Pulver gefällt; es ist in Aether, absolutem Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich mit gelber Farbe, scheidet

sich daraus als gelbe harzige Masse ab, färbt sich bei 80° dunkelroth und erweicht und bei 118° laufen die Tröpfchen zu einer zähen, dunkelrothen Flüssigkeit zusammen. — Im Bromdampf bildet sich eine rothbraune, blasige Masse, die in absolutem Alkohol fast nicht, in kochendem Aether schwer, in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist und nicht krystallisirt; aus der ätherischen Lösung wird sie durch Alkohol als gelbes Pulver, $C_{18}H_{27}Br_3O$, gefällt, das bei 162° sich dunkler färbt und erweicht und schon bei 170° sich schwärzt und zersetzt. Beim Erwärmen der ätherischen Lösung mit alkoholischer Kalilösung färbt sie sich roth und hinterlässt beim Verdunsten einen gelbrothen, bromfreien Körper, der sich mit blutrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure löst; vielleicht bildet sich Carotin nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{27}Br_3O + 3KHO = \underset{\text{Carotin.}}{C_{18}H_{24}O} + 3KBr + 3H_2O.$$

Im directen Sonnenlichte dem Joddampfe ausgesetzt nimmt das Hydrocarotin eine schwarze Farbe an und scheint $C_{18}H_{29}JO$ geworden zu sein; das Product ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, wird aus der ätherischen Lösung durch Alkohol als gelblichweisses Pulver gefällt, färbt sich bei 70° dunkelroth und erweicht und wird über 80° dickflüssig. Das Hydrocarotin bildet wahrscheinlich wie das Carotin in niedriger Temperatur Hydrate.

Carthamin, $C_{14}H_{16}O_2$ (Schlieper, Ann. 58, 357). — Es kommt zugleich mit einem gelben Farbstoff im Saflor, den Blüthen von Carthamus tinctorius, vor. — Der Saflor wird mit Wasser vom gelben Farbstoff befreit, der Rückstand mit Sodalösung zum Brei angerührt, nach einigen Stunden abgepresst, die Flüssigkeit fast mit Essigsäure neutralisirt, Baumwolle hineingelegt, auf welche sich alles Carthamin niederschlägt, wenn nur die alkalische Reaction durch nach und nach zugesetzte Essigsäure aufgehoben wird; die Baumwolle wird nach 24 Stunden herausgenommen, ausgewaschen, mit verdünnter Sodalösung eine halbe Stunde in Berührung gelassen und die abgegossene Flüssigkeit mit Citronensäure versetzt, welche das Carthamin als rothen Niederschlag fällt; dasselbe wird zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filter ausgewaschen, in heissem Weingeist gelöst, der Weingeist durch Destillation entfernt und der Rückstand im Vacuum verdunstet, wobei sich das Carthamin in grünschillernden, dicken Krusten abscheidet und endlich noch durch Waschen mit Wasser von einem gelben, durch Oxydation entstandenen Farbstoff befreit wird. — Das Carthamin ist ein dunkelbraunrothes, grünlich schillerndes, nicht krystallinisches Pulver, in dünnen Schichten oder in weingeistiger Lösung schönste Purpurfarbe zeigend, sehr schwer löslich in Wasser, viel löslicher in Weingeist, nicht löslich in Aether; die wässrige und alkoholische Lösung zersetzen sich beim Kochen. Kohlensaure und kaustische Alkalien lösen es mit tief gelbrother Farbe, die beim Stehen immer heller gelb wird, indem das Carthamin sich zersetzt; die ammoniakalische Lösung giebt mit Sublimat einen rothen, mit Eisenchlorid einen braunrothen, mit Kupfervitriol einen schwarzen Niederschlag, welcher eine Verbindung von Kupferoxydul mit einem gelben Farbstoff zu sein scheint, mit Bleizucker einen rothbraunen Niederschlag, der wechselnde Mengen Blei enthält. Das Carthamin hebt nicht die alka-

lische Reaction der Alkalien auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe gelöst, von Wasser nicht wieder gefällt; Salpetersäure löst es beim Erwärmen zu einer gelben Flüssigkeit, ebenso verhält sich schweflige Säure. — Das Carthamin wird zur Schminke und zum Rothfärben der Seide benutzt.

Saflorgelb. — Der wässrige Auszug des Saflors wird mit Essigsäure angesäuert, mit Bleizucker Gummi u. s. w. und aus dem Filtrat mit Ammoniak die Verbindung des Bleioxyds mit dem gelben Farbstoff gefällt; der Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das Filtrat in einer Retorte abgedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und der Auszug wieder bei Luftabschluss verdampft, worauf Wasser den reinen Farbstoff mit schön gelber Farbe löst. — Die Lösung reagirt sauer, zersetzt sich bald an der Luft unter Abscheidung einer braunen Materie, namentlich rasch in der Wärme und giebt mit Bleizucker und Ammoniak einen dunkelgelben, flockigen Niederschlag.

Caryophyllin, $\text{Є}_{10}H_{16}\Theta$ (Lodibert, Buchn. Repert. 22, 134. Bonastre, ibid. Dumas, Ann. 9, 73. Mylius, Journ. f. prakt. Chem. 22, 105. Jahn, Ann. 19, 333. Muspratt, Jahresber. 1850, 510). — Ostindische Gewürznelken lässt man so lange mit kaltem Weingeist übergossen stehen (14 Tage), als sich der krystallinische Absatz noch vermehrt, den man mit heisser Natronlauge abwäscht und aus Weingeist umkrystallisirt. — Weisse, seideglänzende, strahlig vereinigte Nadeln, ohne Geruch und Geschmack, nicht in Wasser und kaltem Weingeist, aber in kochendem Weingeist, Aether und Terpentinöl löslich; im Luftstrome lassen sie sich zwischen 280° und 290° ohne vorher zu schmelzen sublimiren. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit rother Farbe, Wasser fällt sie wieder unverändert; kochende Salpetersäure verwandelt sie in ein Harz.

Cascarillin (Duval, Journ. de Pharm. [3.] 8, 91). — Es ist der bittere Bestandtheil der Rinde von Croton eleuteria. — Der wässrige Auszug der Rinde wird mit Bleizucker ausgefällt, das Blei aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff entfernt und die wieder filtrirte und concentrirte Flüssigkeit mit Thierkohle behandelt; sie wird darauf in gelinder Wärme verdunstet, der beim Erkalten sich bildende Niederschlag mit kaltem Weingeist gewaschen und aus heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Farblose, mikroskopische Nadeln von bitterem Geschmack, wenig in Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich, in der Hitze erst schmelzend und sich dann zersetzend; von concentrirter Schwefelsäure werden sie mit rother, von Salzsäure mit violetter Farbe gelöst.

Castorin (Brandes, Archiv d. Pharm. 16, 281. Winckler, Magazin d. Pharm. 13, 171). — Es findet sich im Castoreum. — Aus der heiss bereiteten weingeistigen Lösung setzen sich beim Erkalten zuerst Fette, beim Verdunsten der Mutterlauge Krystalle des Castorins ab. — Farblose, schwach nach Castoreum riechende Nadeln, die in kochendem Wasser schmelzen und sich mit den Wasserdämpfen zu verflüchtigen scheinen, in Aether leicht, in kaltem Alkohol schwierig löslich sind. — Das Castorin löst sich in heisser, verdünnter Schwefelsäure, in concentrirter Essigsäure und in den Alkalien.

Cathartin (Lassaigne und Feneulle, Ann. de Chim. et de Phys. 16, 18). — Es ist der purgirend wirkende Bestandtheil der Sennesblätter (Sennae tripolitanae). Der heiss bereitete weingeistige Auszug der Blätter wird verdampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, der wässrige Auszug mit Bleizucker gefällt und das mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Filtrat verdunstet. — Das Cathartin bleibt beim Verdunsten der Flüssigkeit als gelbbraune, amorphe Masse, die bitter schmeckt, in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich ist, von den Alkalien gebräunt und von basisch essigsaurem Blei und Gerbsäure gelb gefällt wird.

Nach Hubert soll der Bitterstoff in den reifen Beeren von Rhamnus cathartica identisch mit dem Cathartin der Sennesblätter sein, welches Binswanger und Winckler (Jahresber. 1849, 488) nicht bestätigen konnten. Aus dem ausgepressten Saft der unreifen Beeren von Rhamnus cathartica erhielt Winckler (Jahresber. 1852, 679) beim Abdampfen, Ausziehen des Rückstandes mit heissem absolutem Alkohol, Fällen der Lösung mit Aether und Verdunsten der Aether-Weingeistlösung den als Rhamno-Cathartin bezeichneten Bitterstoff.

Chelidoxanthin (Probst, Ann. 29, 128). — Es findet sich im Kraut, der Wurzel und Blüthe von Chelidonium majus. — Die mit Schwefelsäure ausgezogene Wurzel wird wiederholt mit heissem Wasser erschöpft, Bleizuckerlösung zur gelben Lösung gefügt, so lange noch ein Niederschlag entsteht; die überstehende Flüssigkeit mit überschüssigem Bleizucker vermischt, Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet, das Schwefelblei mit Wasser gewaschen, bis es anfängt gelb und bitter abzulaufen, und dann mit Wasser ausgekocht. Der gelbe Auszug wird zur Trockne gebracht, der fein zerriebene Rückstand mit Ammoniak, dann mit Aether digerirt und das Unlösliche mit absolutem Alkohol ausgezogen; die alkoholische Lösung wird wieder verdunstet, nochmals der Rückstand in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure, Ammoniak und Aether gewaschen, das rein gelbe Chelidoxanthin im heissen Wasser gelöst und durch langsames Verdunsten, jedoch nur schwierig, in Krystallen erhalten. — Gelbe, kurze Nädelchen oder bröckliche Masse, nicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol und Wasser, leichter in heissem Wasser mit gelber Farbe löslich. Die Lösung ist sehr bitter, wird durch Säuren und Alkalien nicht verändert, löst sich mit gelbbrauner Farbe unter Gasentwickelung in concentrirter Schwefelsäure und die Lösung wird mit Wasser gelb ohne sich zu trüben.

Chimaphilin (Fairbank, Jahresber. 1860, 547). — Findet sich in Pyrola umbellata, aus der mit verdünntem Alkohol eine Tinctur bereitet wird, die man mit Chloroform schüttelt und letzteres dann der freiwilligen Verdunstung überlässt; das Ausgeschiedene wird aus Alkohol umkrystallisirt; bei der Destillation der Pflanze mit Wasser verflüchtigt sich das Chimaphilin mit den Wasserdämpfen. — Lange, goldgelbe Nadeln, schmelzbar und sublimirbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, den flüchtigen und fetten Oelen.

Chlorophyll. — Den in den grünen Pflanzentheilen, namentlich den Blättern, vorkommenden grünen Farbstoff hat man Chlorophyll oder Blattgrün genannt. Die über ihn gemachten Angaben sind so abweichend, dass es unmöglich ist, ein klares Bild seiner Natur zu gewinnen; es ist sogar noch sehr fraglich, ob überhaupt in den verschiedenartigen Blättern ein und derselbe Farbstoff vorkommt. — Die ersten Untersuchungen sind von Berzelius (Ann. 27, 296) ausgeführt. — Frische Blätter von Sorbus Aria werden zerquetscht und in einem Extractionsapparat mit Aether ausgezogen; der beim Verdunsten der Aetherlösung bleibende Rückstand wird mit heissem Alkohol behandelt, das beim Erkalten sich abscheidende Wachs entfernt, die alkoholische Lösung wieder eingedampft, der Rückstand in starker Salzsäure gelöst, mit Wasser wieder gefällt, nochmals in starker Kalilauge gelöst und daraus durch Essigsäure abgeschieden. — Das so dargestellte (durch die angewandten Reagentien wahrscheinlich schon veränderte) Chlorophyll ist nach dem Trocknen und Zerreiben ein grasgrünes Pulver, schmilzt über 200° unter Zersetzung, löst sich nicht in Wasser, mit grüner Farbe in Weingeist, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen, concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure und wird durch Wasser aus der Lösung in dieser Säure wieder gefällt; auch Alkalien lösen es mit grüner Farbe. Zink entfärbt die salzsaure Lösung des Chlorophylls, aber beim Abdampfen im Wasserbade wird sie wieder grün. — Ein nach dieser Methode dargestelltes

Chlorophyll, welches von Mulder (Ann. 52, 421) analysirt wurde, besass eine der Formel $€_9H_9N\Theta_4$ entsprechende Zusammensetzung. — Pfaundler (Ann. 115, 37) presste frisches Gras aus, erhitzte die Flüssigkeit zum Sieden, presste das gerinnende Eiweiss, welches das Chlorophyll einschloss, aus und behandelte es nach dem Zerkleinern mit Alkohol; der weingeistige Auszug hinterliess nach dem Abdestilliren eine dunkelgrüne, weiche Gallerte, die nach dem Anrühren mit siedendem Wasser sich beim Stehen in eine dunklere, am Boden befindliche Masse und eine heller gefärbte Flüssigkeit theilte; letztere wurde abgegossen, der Bodensatz in heisser Salzsäure gelöst und das Filtrat mit heissem Wasser gefällt. — Das sich in grünen Flocken ausscheidende Chlorophyll war nach dem Trocknen ein dunkelblaues Pulver, löste sich in Alkohol und Aether mit dunkler, im auffallenden Lichte blutrother, im durchscheinenden gelbgrüner Farbe, in Schwefelkohlenstoff mit braungelber, in Salzsäure mit grasgrüner Farbe; auch in verdünnter Kalilauge löste es sich. Dieses Chlorophyll enthielt keinen Stickstoff, hinterliess aber eine eisenhaltige Asche und war zusammengesetzt $€ = 60{,}8$; $H = 6{,}3$; $\Theta = 32{,}9$.

Nach Verdeil (Jahresber. 1851, 374) ist das den grünen Pflanzentheilen mit Alkohol oder Aether entzogene Chlorophyll ein Gemenge eines farblosen Fettes mit einem eisenhaltigen Farbstoff. — Eine siedende alkoholische Lösung dieses Farbstoffs scheidet auf Zusatz von wenig Kalkmilch den Farbstoff vollständig ab, während das Fett gelöst bleibt; der Niederschlag wird mit Salzsäure und Aether zersetzt und die obere ätherische Flüssigkeit verdunstet, welche das reine Chlorophyll hinterlässt. — Dass der Eisengehalt wesentlich für die Bildung des Chlorophylls ist, scheint auch aus Versuchen von Salm-Horstmar (Ueber die Nahrung der Pflanzen. 1856) und von Pfaundler (l. c.) zu folgen: Beide beobachteten, dass Pflanzen in einem vollkommen eisenfreien Medium gezogen, sehr bleich wurden und bald anfingen zu kränkeln, nach Zusatz von etwas Eisen aber dunkelgrüne Farbe annahmen und zur normalen Entwickelung gelangten.

Sachs (Jahresber. 1859, 561) nimmt an, dass im Plasma ein Stoff enthalten ist, der die chemische Constitution des Chlorophylls bereits besitze, aber noch eines chemischen Impulses bedürfe, um Grün zu werden; dieses farblose Chlorophyll soll nicht sowohl durch Einwirkung des Lichtes, als vielmehr durch activen Sauerstoff grün werden. Das Plasma in den Zellen, welche fähig sind am Lichte in kurzer Zeit grün zu werden, enthält einen Stoff, der durch concentrirte Schwefelsäure momentan spangrün gefärbt wird, und ein gleiches Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure zeigen die hellgrünen Chlorophyllkörner. Dieses angenommene farblose Chlorophyll ist von Sachs Leukophyll genannt.

Cnicin (Scribe, Ann. 44, 298). — Es findet sich in den Blättern von Centaurea benedicta und C. calcitrapa, sowie in anderen Pflanzen der Cynarocephaléen. — Weisse, seideglänzende Nadeln, leicht in Weingeist und Holzgeist, kaum in Aether und kaltem Wasser löslich; in heissem Wasser sind sie ziemlich löslich und bei anhaltendem Kochen trübt sich die Lösung und scheidet einen öligen Körper ab; die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Das Cnicin zersetzt sich beim Erhitzen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cnicin mit rother Farbe; concentrirte Salzsäure färbt sich mit

ihm grün und beim Erwärmen scheiden sich aus der Flüssigkeit ölige, harzig erstarrende Tropfen ab.

Columbin, $C_{21}H_{22}O_7$. — Von Wittstock in der Columbowurzel (von Cocculus palmatus) entdeckt, von Liebig analysirt und später von Bödecker (Ann. 69, 37) untersucht. — Der weingeistige Auszug der Wurzel wird im Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Wasser behandelt und die trübe Lösung mit dem gleichen Volum Aether einige Mal geschüttelt; aus den filtrirten und eingemengten ätherischen Lösungen scheidet sich das Columbin ab, das durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wird. — Farblose, rhombische, bitter schmeckende Prismen, wenig in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, in 30 bis 40 Th. kochendem Alkohol und auch in Kali löslich, aus welcher Lösung es durch Säuren wieder gefällt wird; Metallsalze bringen in den Columbinlösungen keinen Niederschlag hervor. Es schmilzt in gelinder Wärme.

Cubebin ($C_{14}H_{14}O_4$?) (Capitaine und Soubeiran, Ann. 31, 190). — Es kommt im Cubeben-Pfeffer, den Früchten von Piper Cubeba vor. — Die mit Aether behandelten Früchte werden mit Weingeist behandelt, der verdunstete weingeistige Auszug mit Aetzkali übergossen und das sich abscheidende Cubebin nach dem Waschen mit Wasser aus Weingeist umkrystallisirt. — Die mit einem Sechstel Aetzkalk gemischten Cubeben werden mit Weingeist ausgezogen, der beim Verdunsten des Weingeistes bleibende Rückstand mit verdünntem Kali behandelt und das darin Unlösliche aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt (Schuck, Jahresber. 1852, 670). — Kleine, weisse Nadeln, in kaltem Wasser und Weingeist kaum, in heissem Weingeist leicht, in Aether etwas löslich, bei 120° schmelzend und nicht unzersetzt flüchtig. Es reagirt nicht auf Pflanzenfarben.

Curcumin (Vogel, Ann. 44, 297). — Es ist der gelbe Farbstoff der Curcumawurzel. Die gepulverte Wurzel wird mehrere Mal mit kochendem Wasser und der getrocknete Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen; der weingeistige Auszug wird zur Trockne gebracht, in Aether gelöst, der beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibende Rückstand in Alkohol gelöst, mit Bleizucker das Curcumin gefällt, der in Wasser vertheilte Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und aus dem gebildeten Schwefelblei das Curcumin mit Aether ausgezogen. — Beim Verdunsten der ätherischen Lösung setzt es sich als zimmtfarbene, durchscheinende, blättrige, nicht krystallinische Masse ab, die ein gelbes Pulver giebt, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und den flüchtigen Oelen löst, schon bei 40° schmilzt und im Sonnenlichte allmälig bleicht. — Concentrirte Säuren lösen das Curcumin mit rother Farbe, Wasser fällt es wieder in gelben Flocken; von Salpetersäure wird es zersetzt. Alkalien lösen es mit rothbrauner Farbe. Curcumapapier wird von einer weingeistigen Borsäurelösung orangeroth gefärbt, welche Farbe durch Alkalien schön blau wird.

Elaterin ($C_8H_{10}O_2$?) (Morrus, Ann. 2, 366. Marquart, Ann. 12, 255. Zwenger, Ann. 43, 359). — Es findet sich im Elaterium, dem eingedampften Saft der Früchte von Momordica elaterium. Dasselbe wird mit absolutem Alkohol ausgekocht, der Auszug concentrirt, mit Wasser vermischt und das niederfallende Elaterin durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. — Farblose, glänzende Tafeln, nicht in Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol löslich, weder sauer noch alkalisch reagirend, bei 200° schmelzend und sich in höherer Temperatur unter Entwickelung scharfer Dämpfe zersetzend. In verdünnten Alkalien und Säuren ist es nicht löslich. — Innerlich genommen wirkt das Elaterin stark brechenerregend und purgirend.

Ergotin (Wiggers, Ann. 1, 171). — Es ist der giftige Bestandtheil des Mutterkorns (Secale cornutum). Dieses wird nach dem Pulvern mit Aether und der Rückstand mit kochendem Alkohol ausgezogen, der weingeistige Auszug verdunstet und mit Wasser vermischt, welches das Ergotin fällt. — Braunrothes,

eigenthümlich riechendes und bitterlich schmeckendes Pulver, nicht in Wasser und Aether, leicht in Alkohol löslich, beim Erhitzen sich zersetzend ohne vorher zu schmelzen. Von Alkalien und concentrirter Essigsäure wird es gelöst, aber nicht von den verdünnten Säuren; auf Pflanzenfarben reagirt es nicht. — Das Ergotin wirkt giftig.

Frangulin, Rhamnoxanthin ($Є_6 H_6 Θ_3$?). — Es wurde zuerst von Buchner (Ann. 87, 218) in der Wurzelrinde von Rhamnus frangula, dann von Casselmann (Ann. 104, 77) in der Rinde und von Phipson (Jahresber. 1858, 473) im Bast und in den Gefässen der Markhülle der Faulbaumzweige entdeckt. — Die zerkleinerte Faulbaumrinde wird mehrmals kochend mit ammoniakhaltigem Wasser ausgezogen, der colirte Auszug mit Salzsäure vermischt und der nach mehreren Wochen gebildete Niederschlag nach dem Auswaschen mit heissem Alkohol unter Zusatz von Bleizucker behandelt; die filtrirte Lösung wird mit Bleioxydhydrat oder basisch essigsaurem Blei geschüttelt und der Niederschlag, welcher alles Frangulin enthält, mit verdünntem Weingeist übergossen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; das gebildete Schwefelblei wird mit kochendem Alkohol ausgezogen, das Filtrat mit wenig Wasser verdünnt und das sich abscheidende Frangulin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt (Casselmann). Der Abdampfrückstand des alkoholisch-ätherischen Auszugs der Wurzelrinde wird sublimirt (Buchner). Die Faulbaumzweige lässt man in Schwefelkohlenstoff liegen, verdunstet die goldgelbe Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur, wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol und krystallisirt ihn aus Aether um (Phipson). — Citronengelbe, matt seideglänzende, krystallinische Masse, die unter dem Mikroskop quadratische Tafeln erkennen lässt, bei etwa 249° schmilzt und dabei theilweise unzersetzt sublimirt, sich fast nicht in Wasser und Aether, in 160 Th. warmem Alkohol (80 Proc.) und in fetten Oelen, Terpentinöl und Benzol löst. Alkalien lösen es mit Purpurfarbe, Säuren fällen es wieder gelb; Metallsalze fällen es nicht, dagegen wird es von den meisten Oxydhydraten aus der Lösung abgeschieden. Auch concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe und Wasser fällt es wieder; concentrirte Salpetersäure löst es in der Kochhitze, beim Erkalten krystallisirt es unverändert heraus; rauchende Salpetersäure verwandelt es in der Wärme in Oxalsäure und Nitrofrangulinsäure, $Є_{20} H_{11} (N Θ_2)_5 Θ_9$ (?). — Das Frangulin wird vorsichtig in der Wärme mit rauchender Salpetersäure behandelt, Wasser zugefügt, im Wasserbade bis fast zur Trockne gebracht, mit Wasser ausgewaschen, bis dieses dunkelroth abläuft, und der Rückstand aus kochendem Wasser — dem man nach der Lösung etwas Salpetersäure oder Salzsäure zufügt — umkrystallisirt. — Aus Wasser krystallisirt die Nitrofrangulinsäure in kleinen, gelben Krystallen, aus Alkohol in langen, seideglänzenden, sternförmig gruppirten, orangerothen Nadeln, die bitterlich adstringirend schmecken, beim Erhitzen verpuffen, sich in kaltem Wasser wenig, in kochendem mit dunkelrother Farbe lösen und daraus beim Erkalten langsam, nach Zusatz von Säure rascher herauskrystallisiren, in der geringsten Menge Aether oder Alkohol sich mit dunkelrother Farbe lösen. Alkalien lösen sie mit violettrother Farbe, die Salze der alkalischen Erden und Bleisalze bringen in der Lösung feuerrothe Niederschläge hervor. — Schwefelwasserstoff färbt die rothe Lösung der Nitrofrangulinsäure unter Fällung von Schwefel veilchenblau. — Nitrofrangulinsaures Silber, $Є_{20} H_{10} Ag (N Θ_2)_5 Θ_9$ (?). Salpetersaures Silber fällt die wässrige oder alkoholische Lösung der Säure und der Niederschlag krystallisirt in zinnober-

rothen Nadeln, die leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser löslich sind und beim Erhitzen verpuffen.

Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$. — Es wurde von Chevreul aus dem Blauholzextract (von Haematoxylon Campechianum) abgeschieden und von Erdmann (Ann. 44, 292) und Hesse (Ann. 109, 332) untersucht. — Der gepulverte und mit Quarzsand gemengte Blauholzextract wird einige Tage mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Aether übergossen stehen gelassen, von der abgegossenen ätherischen Lösung der Aether abdestillirt, der zurückbleibende Syrup mit Wasser vermischt und in einem lose bedeckten Gefässe aufbewahrt; die nach einigen Tagen angeschossenen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und abgepresst. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, dem etwas saures schwefligsaures Ammonium oder Natrium zugesetzt ist, kann es in grösseren, völlig farblosen Krystallen erhalten werden. — Das Hämatoxylin schiesst in Krystallen mit 3 Mol. oder mit 1 Mol. Krystallwasser an, schmeckt süss, löst sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser und auch in Alkohol und Aether. Die Krystalle mit $3H_2O$ verwittern, schmelzen bei 100° bis 120° in ihrem Krystallwasser und verkohlen in höherer Temperatur. — Eine kalt gesättigte Boraxlösung löst das Hämatoxylin weit leichter als Wasser, kann in der Wärme so viel auflösen, dass sie syrupförmig wird; sie reagirt nicht mehr alkalisch, setzt beim Abdampfen keine Krystalle von Hämatoxylin ab und wird auch nicht durch absoluten Alkohol oder ein Gemisch desselben mit Aether gefällt. Lässt man einige Tropfen Säure in die Flüssigkeit fallen, so geräth sie in Bewegung und verwandelt sich in einen Krystallbrei, der sich bald in körnige Krystalle, $C_{16}H_{14}O_6 + H_2O$, umsetzt. Lässt man in die Lösung concentrirte Kochsalzlösung (oder auch Chlorkalium, Chlorammonium, saures schwefligsaures Ammonium, dagegen nicht oxalsaures Kalium, schwefelsaures, phosphorsaures und kohlensaures Natrium) tropfen, so umkleidet sich jeder Tropfen mit einer amorphen Masse und beim Umrühren entsteht eine schleimige Flüssigkeit, aus der sich nach kurzer Zeit amorphes Hämatoxylin als fadenziehende Masse absetzt; dieses löst sich in kochendem Wasser und Alkohol ziemlich leicht und setzt sich beim Erkalten wieder in derselben Form ab, nach Zusatz eines Tropfens Säure krystallisirt aber $C_{16}H_{14}O_6 + H_2O$. Das amorphe Hämatoxylin setzt sich auch aus einer Lösung der krystallisirten Verbindung in unterschwefligsaurem Natrium ab. Das krystallisirte Hämatoxylin lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab, die Boraxlösung ist zuweilen optisch unwirksam, was dann wahrscheinlich von dem Vorkommen des amorphen Hämatoxylins in derselben herrührt.

Kochende Kalilauge und Salzsäure wirken nicht auf das Hämatoxylin ein, rauchende Schwefelsäure erzeugt keine Sulfosäure, Chlor bildet damit eine braune, nicht krystallisirbare Masse und Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure. Hefe bei 30° und Emulsin bei 45° lassen es fast vollständig unverändert. Barytwasser, Bleizucker und Kupfervitriol fällen aus der Hämatoxylinlösung weisse, an der Luft blau werdende Niederschläge; Goldlösung, Silberlösung und die kalische Kupferlösung werden von der Hämatoxylinlösung reducirt; Alaunlösung wird roth gefärbt, ohne dass ein Niederschlag entsteht.

Das Hämatoxylin wird von Ammoniak bei Luftabschluss mit purpurrother Farbe gelöst, welche bei Luftzutritt immer dunkler roth wird und dann mit Essigsäure einen braunrothen Niederschlag von Hämatein, oder wenn man die ammoniakalische Lösung unter zeitweisem Zusatz von etwas Ammoniak verdunsten lässt, violettschwarze Krystalle von Hämatein-Ammonium liefert:

$$\underset{\text{Hämatoxylin.}}{C_{16}H_{14}O_6} + NH_3 + O = \underset{\text{Hämatein-Ammonium.}}{C_{16}H_9(NH_4)O_5} + 2H_2O.$$

Hämatein. — Aus der Ammoniumlösung wird es durch Essigsäure als braunrother, voluminöser Niederschlag gefällt, der beim Trocknen dunkelgrün, metallisch glänzend wird und ein rothbraunes Pulver liefert. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem mehr mit gelbbrauner Farbe löslich; auch von Alkohol, aber wenig von Aether wird es gelöst; Kali und Ammoniak bilden blaue, an der Luft braun werdende Lösungen. Die wässrige Auflösung des Hämateins wird von Schwefelwasserstoff entfärbt, es entsteht aber kein Hämatoxylin, sondern beim Verdunsten tritt die braune Färbung des Hämateins wieder auf. Dieses Hämatein ist nach Erdmann's Analyse annähernd $C_{16}H_{12}O_6$ zusammengesetzt.

Nach Hesse verliert das Hämatein-Ammonium über Schwefelsäure das Ammoniak fast vollständig und besitzt nach dem Trocknen bei 130° die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_5$; es ist ein schwarzviolettes Pulver mit grünlichem Schimmer, sehr hygroskopisch und mit prächtiger Purpurfarbe löslich in Ammoniak.

Hämatein-Ammonium. — Hämatoxylin wird in einer Digerirflasche mit einer zur Bildung dieser Verbindung unzureichenden Menge Ammoniakflüssigkeit gekocht und die warm filtrirte Flüssigkeit in einem flachen Gefässe lose bedeckt 2 bis 3 Tage stehen gelassen, während dem von Zeit zu Zeit etwas Ammoniak zugefügt wird. Die Krystallkruste wird von der Mutterlauge getrennt und zwischen Papier gepresst, lässt sich aber der leichten Zersetzbarkeit wegen nicht umkrystallisiren; beim Kochen mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Ammonium muss sie eine vollkommen klare Lösung bilden.

Das Hämatein-Ammonium besteht aus violettschwarzen, mikroskopischen Prismen, löst sich in Wasser mit Purpurfarbe, in Alkohol mit braunrother Farbe, giebt mit den meisten Metallsalzen blau gefärbte Niederschläge, wird von Schwefelwasserstoff entfärbt und liefert beim Abdampfen dann farblose Krystalle von Hämatoxylin. — Da das Hämatein-Ammonium sich sehr rasch unter Verlust von Wasser und Ammoniak zersetzt, über Schwefelsäure das Ammoniak vollständig und das Wasser grösstentheils verliert, so ist die Zusammensetzung schwierig zu ermitteln. Nach Hesse's gut stimmenden Analysen ist sie $C_{16}H_9(NH_4)O_5 + 4H_2O$, nach Erdmann's nähert sie sich der Formel $C_{16}H_{10}(NH_4)_2O_6$.

Helenin, $C_{21}H_{28}O_3$. — Es findet sich in der Alantwurzel (von Inula Helenium) und wurde von Geoffroy entdeckt, von Dumas (Ann. 15, 159) und am ausführlichsten von Gerhardt (Ann. 34, 192; 52, 389) untersucht. — Die frische Wurzel wird mit heissem Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt und das beim Erkalten sich abscheidende He-

lenin durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. — Aus dem weingeistigen Auszug der Wurzel scheidet das drei- bis vierfache Volum Wasser das Helenin weiss und fast vollständig ab (Delffs, Jahresber. 1850, 510). — In geringen Mengen geht das Helenin bei der Destillation der Wurzel mit Wasser mit über. — Vierseitige, vollkommen weisse Prismen, fast ohne Geruch und Geschmack, leichter als Wasser und nicht löslich darin, leicht löslich in Weingeist, Aether und den flüchtigen Oelen, bei 72⁰ schmelzend und bei 275⁰ bis 280⁰ unter Zersetzung siedend; wird es nur kurze Zeit in gelinder Wärme geschmolzen, so erstarrt es wieder krystallinisch, erhält man es einige Minuten geschmolzen, so erstarrt es zu einer harzigen Masse. Wässrige und weingeistige Alkalien lassen das Helenin unverändert, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 250⁰ entwickelt sich Wasserstoff und Salzsäure fällt aus der wässrigen Lösung des Rückstandes gelbe, harzige Flocken. Salzsäuregas wird bei gewöhnlicher Temperatur reichlich vom Helenin absorbirt, es färbt sich dabei violett, wird flüssig und stösst an der Luft Chlorwasserstoff aus. — Chlorgas wirkt nur in der Wärme ein; es entwickelt sich Salzsäure und wird ein harziges Product gebildet, das leicht in Aether und heissem Alkohol löslich ist und durch Wasser aus dieser Lösung als gelbes Pulver gefällt wird. Je nach der Dauer der Einwirkung entstehen verschiedene Substitutionsproducte. — Beim Erhitzen des Helenins mit Salpetersäure, bis sich das Product vollständig in Ammoniak löst, entsteht eine durch Wasser fällbare gelbe Verbindung, die sich in Weingeist löst und durch Wasser wieder als gelbe, pulverige Masse (Nitrohelenin) abgeschieden wird; sie löst sich leicht in Ammoniak mit rother Farbe und verwandelt sich bei längerem Kochen mit Salpetersäure in Oxalsäure. — Concentrirte Schwefelsäure löst das Helenin in der Kälte mit rother Farbe, die bald in Schwarz übergeht und dann eine Sulfosäure — Sulfoheleninsäure — enthält.

Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid bildet sich ein Kohlenwasserstoff, Helenen, $C_{19}H_{26}$(?), nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{28}O_3 = 2\,CO + H_2O + C_{19}H_{26}.$$

Das Helenen ist nach der Rectification ein farbloses Oel, leichter als Wasser, von scharfem Geschmack und schwachem Geruch nach Aceton, siedet zwischen 285⁰ bis 295⁰, löst sich in erwärmter, rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfosäure, deren Bariumsalz $C_{19}H_{25}BaSO_3$ zusammengesetzt sein soll.

Hesperidin (Lebreton, Journ. de Pharm. 14, 377. Widemann, Buchn. Repert. 32, 207). — Es kommt in dem weissen, schwammigen Theil der Pomeranzen- und Citronenschalen vor. — Dieser wird mit Wasser ausgekocht, der Auszug nach dem Sättigen mit Kalkmilch zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen und die beim Verdunsten der Lösung bleibende Masse mit 20 Th. Essig behandelt, aus welchem sich nach 8 Tagen das Hesperidin abscheidet, welches wiederum aus Weingeist umkrystallisirt wird. — Weisse, seideglänzende Nadeln, ohne Geruch und Geschmack, nicht in kaltem, in 60 Th. kochendem Wasser, leicht in kochendem Alkohol, nicht in Aether löslich; sie schmelzen in gelinder Hitze und zersetzen sich in höherer Temperatur. Das Hesperidin wird bei anhaltendem Kochen mit Wasser zersetzt; von Alkalien wird es leicht gelöst; mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine gelbe, allmälig roth werdende Lösung; von heisser Salpetersäure wird es in Oxalsäure verwandelt.

Kämpherid (Brandes, Ann. 32, 311). — Es kommt in der Wurzel von Kaempheria Galangae vor. — Die zerstossene Wurzel wird in einem Deplacirungsapparat mit Aether behandelt, der beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand in warmem Weingeist gelöst, aus welchem sich bei freiwilligem Verdunsten zuerst eine braune Masse, später Krystalle von Kämpherid abscheiden, die aus kochendem Weingeist umkrystallisirt werden. — Gelbliche Blätter, ohne Geruch und Geschmack, ziemlich in Aether, weniger in Weingeist und kaum in Wasser löslich; sie schmelzen über 100°. Concentrirte Essigsäure löst das Kämpherid in der Wärme, Ammoniak fällt es, löst es aber im Ueberschuss zugesetzt wieder auf; kaustische und kohlensaure Alkalien lösen es mit gelber Farbe, concentrirte Schwefelsäure bildet mit ihm eine blaugrüne Flüssigkeit.

Kussin. — Es ist wahrscheinlich der wirksame Bestandtheil des als Kusso bekannten Bandwurmmittels — die mit den Blüthenstielen und Bruchstücken der Blätter gemengten Blüthen von Brayera anthelminthica —. Nach Pavesi (Jahresbericht 1859, 585) wird der mit Kalkhydrat gemengte Kusso mit Weingeist bei 60° bis 70° digerirt, der Rückstand mit Wasser ausgekocht, von den vereinigten und filtrirten Auszügen der Weingeist abdestillirt und aus dem wässrigen Rückstande mit Essigsäure das Kussin gefällt; die harzigen Flocken desselben löst man in Weingeist, entfärbt mit Thierkohle und fällt aus der concentrirten Flüssigkeit mit Wasser das Kussin. — Es ist ein sprödes, dunkelgelbes, schwach bitter schmeckendes Harz, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und den ätzenden und kohlensauren Alkalien, nicht in Säuren, schmilzt bei 100° und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Lactucon, $\text{Ɵ}_{27}H_{42}\text{Θ}_2$ (?). — Es findet sich im Lactucarium, unter welchem Namen der eingetrocknete Milchsaft von Lactuca sativa, L. virosa und L. scariola officinell ist. — Nach Lenoir (Ann. 60, 83) wird das zerschnittene Lactucarium mit heissem Weingeist ausgezogen und das beim Erkalten warzig anschiessende Lactucon durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. — Feine, warzen- und sternförmig vereinigte Prismen, die am besten aus Steinöl krystallisiren, sich nicht in Wasser, dagegen in Aether, den flüchtigen und fetten Oelen lösen, keinen Geschmack und Geruch besitzen und ohne medicinische Wirkung zu sein scheinen. Das Lactucon schmilzt zwischen 150° und 200°, erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen, amorphen Masse, zersetzt sich in höherer Temperatur unter Bildung reichlicher Mengen Essigsäure, kann jedoch in einem Kohlensäurestrome grösstentheils unzersetzt verflüchtigt werden. — Es geht keine Verbindung mit anderen Körpern ein, wird weder von weingeistigem noch wässrigem Kali zersetzt.

Lactucin wird dem Lactucarium (nach Walz, Ann. 32, 99) mit Weingeist, dem wenig Essigsäure zugesetzt ist, entzogen; die Tinctur wird mit dem gleichen Volum Wasser vermischt, mit basisch essigsaurem Blei gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und unter 60° zur Trockne gebracht; der Extract wird in absolutem Weingeist gelöst und der beim Verdunsten bleibende Rückstand in Aether aufgenommen, welcher bei freiwilligem Verdunsten kleine, schwach gelbliche Nadeln von Lactucin hinterlässt. — Es ist ohne Geruch, schmeckt bitter, löst sich in 60 bis 80 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, in weniger heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer braunen Masse und entwickelt widerlich riechende Dämpfe, mit Aetzkalk geglüht tritt kein Ammoniak auf; verdünnte Säuren lösen es unverändert, von concentrirten wird es zersetzt.

Lactucasäure(?) ist von Ludwig (Jahresber. 1847 und 1848, 824) aus dem Lactucarium dargestellt. Letzteres wird mit verdünnter Schwefelsäure zusammengerieben, Weingeist zugesetzt, filtrirt, das Filtrat mit Aetzkalk geschüttelt, wieder filtrirt, mit Thierkohle entfärbt und abgedampft. Die Lösung des Rückstandes in heissem Wasser setzt beim Erkalten Lactucin ab und giebt beim Verdunsten Lactucasäure. — Hellgelbe, amorphe, bei langem Stehen krystallinisch werdende Masse, deren farblose Lösung von Alkalien weinroth gefärbt wird und die Fehling'sche Kupferlösung beim Kochen reducirt.

Lilacin, Syringin (Petroz und Robinet, Journ. de Pharm. 10, 539. Meillet, Ann. 40, 319. Bernays, Ann. 40, 320). — Es findet sich in den Blättern und grünen Samenkapseln von Syringa vulgaris. — Man kocht sie mit Wasser aus, fällt mit basisch essigsaurem Blei und aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff das Blei, verdunstet zur Syrupsconsistenz, vermischt mit starkem Weingeist, filtrirt und verdunstet wieder zur Syrupsconsistenz, worauf sich nach 24 Stunden das Lilacin abgeschieden hat. — Ziemlich bitter schmeckende Nadeln, unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser (Bernays; nicht in Wasser, Meillet) und Weingeist, sich in höherer Temperatur zersetzend und mit concentrirter Schwefelsäure eine prächtig violettblaue Lösung gebend.

Limonin (Bernays, Ann. 40, 317. Schmidt, Ann. 51, 338). — Es findet sich in den Kernen der Citronen und Apfelsinen. — Die gereinigten Kerne werden mit Wasser zu einem Brei angestossen und mit Weingeist ausgekocht; aus der heiss filtrirten Lösung setzt sich beim Erkalten das Limonin ab. — Aus mikroskopischen Krystallen bestehendes, weisses Pulver, von bitterem Geschmack, wenig in Wasser, Aether und Ammoniak, leicht in Alkohol, Essigsäure und Kali löslich, bei 244° schmelzend und amorph wieder erstarrend. Concentrirte Schwefelsäure löst das Limonin mit blutrother Farbe, Wasser fällt es unverändert wieder; Salpetersäure und eine Mischung von Schwefelsäure und chromsaurem Kalium lassen es selbst beim Kochen unverändert. Die weingeistige Lösung giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge.

Linin. — Von Pagenstecher (Ann. 40, 322) in Linum catharticum entdeckt und von Schröder (Centralbl. 1861, 124) wieder untersucht. — Der mit Kalkmilch bereitete Auszug der Pflanze wird nach dem Vermischen mit Salzsäure mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet, worauf Linin anschiesst; aus der Mutterlauge wird von Wasser und wenig Ammoniak noch mehr gefällt. — Blendend weisse, seideartig glänzende Kryställchen, wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, weniger in Essigsäure und Chloroform löslich; beim Erhitzen schmelzen sie zuerst (bei 90° bis 95°) und schwärzen sich dann. Alkalien färben das Linin gelb ohne es zu lösen.

Liriodendrin (Emmet, Journ. de Pharm. 17, 400). — Es findet sich in der Wurzelrinde von Liriodendron tulipifera. — Der wässrige Auszug der Rinde wird verdunstet, das aus der concentrirten Lösung abgeschiedene Liriodendrin mit verdünnter Kalilauge gewaschen und aus kochendem verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Farblose Blättchen oder sternförmig vereinigte Nadeln, bitter und aromatisch schmeckend, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, bei 83° schmelzend und zum Theil unzersetzt sublimirend. Es löst sich nicht in verdünnten Säuren und Alkalien, wird von concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure, aber nicht von Salpetersäure zersetzt.

Lycopodienbitterstoff (Kamp, Ann. 100, 298). — Das Kraut von Lycopodium Chamaecyparissus wird erst mit Alkohol, dann mit Wasser ausgezogen, beide Auszüge verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt; die klare wässrige Lösung wird erst vorsichtig mit neutralem, darauf mit basisch essigsaurem Blei ausgefällt, die vom Blei befreite Lösung im Wasserbade eingetrocknet und mit Alkohol ausgezogen (der hauptsächlich Traubenzucker aufnimmt), das Nichtgelöste in Wasser aufgenommen, mit basisch essigsaurem Blei gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; das Filtrat wird mit Hefe der Gährung überlassen, im Wasserbade verdunstet und mit absolutem Alkohol der Bitterstoff gelöst, der

beim Verdunsten zurückbleibt. — Er ist in Wasser, Alkohol und Aether so leicht löslich, dass keine guten Krystalle zu gewinnen sind, sondern nur weisse Nadeln in syrupdicker Mutterlauge erhalten werden, schmeckt sehr bitter, reagirt nicht auf Lackmus, enthält keinen Stickstoff, färbt sich mit sehr schwacher Jodtinctur schön ponceauroth, reducirt die Fehling'sche Lösung erst nach dem Kochen mit etwas Schwefelsäure und giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen schwärzt.

Lycostearon ($C_{15}H_{30}O_2$?) (Kamp, ibid.). — Das getrocknete Lycopodiumkraut wird mit Alkohol ausgezogen, der beim Verdunsten des Auszuges sich bildende Absatz erst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und durch wiederholtes Lösen in kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle als weisslich trübe Gallerte erhalten, die nach dem Waschen mit Wasser zu einer amorphen, stärkeähnlichen Masse eintrocknet. — Das Lycostearon ist ohne Geruch und Geschmack, fühlt sich fettig an, beginnt zwischen 75° bis 76° zu schmelzen, ist aber erst bei 100° klar geschmolzen, bräunt sich bei stärkerem Erhitzen und riecht nach verbrennendem Fett; es löst sich wenig in Wasser, Alkohol und Aether in der Kälte, mehr in der Wärme, leicht in den kaustischen und kohlensauren Alkalien und wird durch Säuren wieder abgeschieden; gegen Lackmus verhält es sich indifferent.

Lycoresin ($C_{18}H_{32}O_2$?) (Kamp, ibid.). — Die ersten weingeistigen Mutterlaugen des Lycostearons werden verdunstet und mit Wasser gewaschen; es bleibt eine grünlichbraune, brüchig werdende Masse, welche mit Weingeist und wenig Natronlauge siedend gelöst wird, worauf beim Erkalten eine wenig gefärbte Masse sich abscheidet; durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist nach vorhergehendem Waschen mit Wasser erhält man das Lycoresin in weissen, feinen, mikroskopischen Nadeln. Es beginnt bei 170° zu schmelzen, zersetzt sich darauf und riecht in höherer Temperatur ähnlich verbrennenden Harzen, in Alkohol und Aether ist es leicht, in Wasser selbst beim Kochen wenig löslich, von kaustischen und kohlensauren Alkalien wird es in der Hitze zersetzt. Die alkoholische Lösung ist indifferent gegen Lackmus und wird von den Metallsalzen, ausser von alkoholischer Sublimatlösung, nicht gefällt. Concentrirte Schwefelsäure färbt es dunkelorange, später braun und auf Zusatz von saurem chromsaurem Kalium entwickelt sich ein stechend saurer Geruch.

Mangostin, $C_{20}H_{22}O_5$. — Aus den Schalen der Früchte von Garcinia Mangostana (in Ostindien wachsend) von Schmid (Ann. 93, 83) dargestellt. — Die gepulverten und mit Wasser ausgekochten Schalen werden mit heissem Weingeist ausgezogen, die beim Verdunsten des alkoholischen Auszuges sich abscheidenden noch mit Harz verunreinigten Krystalle in Weingeist gelöst und zur Lösung Wasser bis zum Opalisiren zugefügt; beim Erkalten scheidet sich zuerst das Harz ab, dann krystallisirt das Mangostin heraus, welches nochmals in Weingeist gelöst und mit basisch essigsaurem Blei gefällt wird, worauf der ausgewaschene und in Alkohol vertheilte Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das zum Sieden erhitzte Filtrat wieder mit Wasser vermischt wird; das beim Erkalten sich absetzende Mangostin wird noch einigemal aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. — Dünne, goldgelbe, geruch- und geschmacklose Blättchen, die bei 190° schmelzen, beim Erkalten amorph erstarren und in höherer Temperatur theilweise sublimiren, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Die Lösungen reagiren neutral und werden durch verdünnte Säuren in der Wärme nicht verändert. — Das Mangostin löst sich in den Alkalien mit gelber oder bräunlicher Farbe, reducirt die edeln Metalle aus ihren Lösungen, giebt mit Eisenchlorid eine grünschwarze, durch Säuren verschwindende Färbung und giebt nur mit basisch essigsaurem Blei einen Niederschlag.

Methysticin (Gobley, Centralbl. 1860, 587). — Es findet sich in der Kawawurzel oder Awawurzel (von Piper methysticum) und wird durch Ausziehen der Wurzel mit Weingeist (85°) gewonnen. — Es bildet geruch- und geschmacklose, weisse, seidenartige Nadeln, schmilzt bei 130°, bräunt und zersetzt sich in höherer Temperatur, löst sich nicht in Wasser, kaum in kaltem Alkohol und Aether; flüchtige Oele lösen es nur in der Hitze und setzen es beim Erkalten wieder ab; Salzsäure löst es mit gelber, Salpetersäure mit gelblicher Farbe, die Lösung wird später orangefarben. Reine, concentrirte Schwefelsäure löst es mit violetter, käufliche mit blutrother Farbe. Das Methysticin hat Aehnlichkeit mit dem Piperin (und besteht aus $C = 62{,}03$, $H = 6{,}10$, $N = 1{,}12$, $O = 30{,}75$).

Nucin. — Es findet sich in dem Safte der frischen Wallnussschalen (Reischauer und A. Vogel, Jahresber. 1856, 693; 1858, 533). Der ätherische Auszug der frisch abgelösten Fruchtschalen wird mit neutralem salpetersaurem Kupfer bis zum Eintreten rein blutrother Färbung versetzt, filtrirt, vorsichtig mit Salpetersäure bis zum Eintreten einer blaugrünen Färbung vermischt und die ätherische Lösung über Schwefelsäure verdunstet; der Rückstand mit Sand gemischt und (nicht über 90°) erhitzt, giebt ein aus Nadeln oder Blättchen bestehendes Sublimat von reinem Nucin. — Rothgelbe, nicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliche Krystalle, die sich mit Alkalien schön roth färben und aus der ammoniakalischen Lösung von Salzsäure in braunrothen Flocken gefällt werden. Sie enthalten keinen Stickstoff.

Olivil, $C_{14}H_{18}O_5$ (Pelletier, Ann. 6, 31. Sobrero, Ann. 54, 67). — Gepulvertes Olivenbaumgummi wird mit Aether ausgezogen, der Rückstand in kochendem Alkohol gelöst und das beim Erkalten herauskrystallisirende Olivil durch Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. — Farblose, glänzende, strahlig vereinigte Nadeln, ohne Geruch und bittersüss schmeckend, löslich in Wasser und Alkohol, namentlich in der Wärme, in geringer Menge löslich in Aether und den fetten Oelen; aus Wasser krystallisirt das Olivil mit 1 Mol. Krystallwasser, das schon theilweise im Vacuum entweicht. Es schmilzt im krystallisirten Zustande bei 120°, erstarrt amorph und schmilzt dann bei 70°; das in Weingeist gelöste amorphe Olivil schiesst wieder in bei 120° schmelzenden Krystallen an. Bei trockner Destillation liefert es Wasser, ein Oel, Pyrolivilsäure (§. 563), und hinterlässt Kohle. — Das Olivil reagirt nicht auf Pflanzenfarben, wird aber von den Alkalien leicht gelöst und durch Säuren wieder unverändert aus der Lösung gefällt. Die Lösung des Olivils scheidet aus Gold- und Silberlösung die Metalle ab, giebt mit basisch essigsaurem Blei einen Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung, nach Zusatz von wenig salpetersaurem Blei mit Ammoniak einen Niederschlag $C_{14}H_{18}O_5, Pb_2O$, und beim Erwärmen mit Bleisuperoxyd, welches entfärbt wird, ohne Gasentwickelung ein eigenthümliches Bleisalz. — Beim Kochen mit Salpetersäure wird Oxalsäure gebildet; verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure sind ohne Einwirkung, concentrirte Schwefelsäure fällt aber aus einer concentrirten Olivillösung rothe Flocken, die auch bei Einwirkung des Salzsäuregases und der rauchenden Salzsäure auf Olivil entstehen; dieses Product, Olivirutin genannt, scheint sich nur durch die Elemente des Wassers vom Olivil zu unterscheiden, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Ammoniak mit violetter Farbe.

Otobit (Uricoechea, Ann. 91, 370). — In dem durch Auspressen der Früchte von Myristica Otoba gewonnenen Fette ist ausser Myristin dieser Stoff

enthalten. Das Fett wird verseift, mit essigsaurem Magnesium das myristinsaure Magnesium gefällt, der Niederschlag mit Salzsäure zerlegt und die Myristinsäure in Weingeist gelöst, welcher das Otobit ungelöst lässt. — Aus heissem Alkohol und Aether krystallisirt es in stark glänzenden Prismen, ist ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, schmilzt bei 133° und erstarrt wieder krystallinisch, nach dem Erhitzen über den Schmelzpunkt aber amorph.

Panaquilon, $\text{Є}_{12}H_{24}\Theta_9$ (?). — Findet sich nach Garrigues (Ann. 90, 231) im amerikanischen Ginseng (Wurzel von Panax quinquefolius). — Der im Verdrängungsapparat kalt bereitete Auszug scheidet beim Erhitzen Albumin ab und in dem zum Syrup eingedampften Filtrat erzeugt eine gesättigte Glaubersalzlösung einen dicken, braunen Niederschlag, der mit der Salzlösung gewaschen und mit absolutem Alkohol ausgezogen wird. Der Abdampfrückstand der alkoholischen Lösung wird in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und der beim Verdunsten bleibende Rückstand mehrmals mit absolutem Alkohol gereinigt. — Das Panaquilon ist ein amorphes, gelbes, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht lösliches Pulver, das bitter schmeckt und beim Erwärmen unter Zersetzung schmilzt. Die Lösung wird nicht durch Säuren gefällt, giebt mit Gerbsäure einen Niederschlag und wird von Alkalien braun gefärbt. — Concentrirte Säuren verwandeln das Panaquilon unter Abscheidung von Kohlensäure und Wasser in einen weissen, unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinenden Körper, Panacon, $\text{Є}_{11}H_{18}\Theta_4$; Zucker bildet sich bei dieser Umwandlung nicht. Das Panacon ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, ohne Geschmack, leicht schmelzbar, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder als weisses Pulver gefällt.

Paridin, $\text{Є}_{16}H_{28}\Theta_7 + 2H_2\Theta$ (?). — Findet sich in den Blättern von Paris quadrifolia und bildet beim freiwilligen Verdunsten seiner kalt bereiteten Lösung in verdünntem Weingeist seideglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln.

Physalin, $\text{Є}_{14}H_{16}\Theta_5$ (?). — Von Dessaignes und Chautard (Journ. f. prakt. Chem. 55, 323) in Physalis alkekengi entdeckt. — Der wässrige Auszug der Blätter wird mit Chloroform geschüttelt, das aus dem Chloroform sich abscheidende Pulver in heissem Weingeist gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und das Filtrat mit Wasser gefällt. — Das Physalin ist ein amorphes, schwach gelbliches, bitter schmeckendes Pulver, das sich leicht in Alkohol und Chloroform, wenig in Aether und kaltem Wasser, etwas mehr in siedendem Wasser löst, gegen 180° erweicht und bei 190° in teigiges Schmelzen kommt. Es verbindet sich nicht mit Säuren, löst sich leicht in warmem Ammoniak und diese Lösung giebt mit essigsaurem Blei einen gelben, flockigen Niederschlag, $\text{Є}_{14}H_{15}Pb\Theta_5, Pb_2\Theta$.

Physodin, $\text{Є}_{12}H_{12}\Theta_8$ (?) (Gerding, Centralbl. 1856, 684). — In Parmelia physodes. Die trockne Flechte wird mit Aether extrahirt, der ätherische Auszug verdunstet, der Rückstand mit Weingeist gewaschen und aus kochendem absolutem Weingeist umkrystallisirt. — Weisse, durchsichtige kleine Krystalle, die bei 125° schmelzen und sich zersetzen, sich nicht in Wasser lösen, von Kali und Ammoniak mit gelber Farbe gelöst und von verdünnten Säuren nicht zersetzt werden.

Picrotoxin, Cocculin, $\text{Є}_9H_{10}\Theta_4$ (?) (Boullay, Journ. de Pharm. 5, 1; 11, 505. Duflos, Schweigg. Journ. 64, 222. Pelletier und Couerbe, Ann. 10, 183. Regnault, Ann. 29, 316). — Von Boullay in den Kockelskörnern — Samenkernen von Menispermum Cocculus — entdeckt. — Die von der Schale befreiten Kerne werden durch Auspressen vom Fett befreit und mit Weingeist ausgekocht; vom filtrirten Auszug wird der Weingeist ab-

destillirt, der erstarrte Rückstand mit kochendem Wasser ausgezogen und der Auszug zur Krystallisation gebracht. — Oder man zieht die zerstossenen Kerne mit Weingeist aus, destillirt zwei Drittel des Weingeistes ab, hebt vom Rückstande nach dem Erkalten das Fett ab, kocht ihn dann mit dem halben Gewicht Wasser und bringt das Filtrat zur Krystallisation. — Glänzende, vierseitige, neutral reagirende Säulen, die sehr bitter schmecken und giftig sind, sich in etwa 150 Th. kaltem und 25 Th. kochendem Wasser, in 3 Th. kochendem, viel weniger in kaltem Weingeist, schwer in kaltem Aether und vollkommener in concentrirter Essigsäure lösen; die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Das Picrotoxin schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es ändert sich nicht beim Kochen mit Wasser und Jod, löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, in kalter Salpetersäure ohne Zersetzung, wird aber beim Kochen damit in Oxalsäure verwandelt; in den wässrigen Alkalien ist es reichlich löslich, Säuren scheiden es wieder unverändert ab, beim Erwärmen der Lösungen wird es zersetzt und Säuren fällen dann ein braunes Pulver; beim Kochen mit der Fehling'schen Lösung scheidet es Kupferoxydul ab; bei anhaltendem Kochen mit Wasser und Bleioxyd und Verdunsten des Filtrats im Vacuum, wird eine nicht krystallisirende, bleihaltige Verbindung gewonnen. — Mit einigen Alkaloiden — Chinin, Cinchonin, Morphin, Brucin, und Strychnin — soll das Picrotoxin krystallisirbare Verbindungen eingehen, die leichter löslich sind, als diese Stoffe für sich.

Plumbagin (Dulong, Journ. de Pharm. 14, 441). — Der scharfe Bestandtheil der Wurzel von Plumbago europaea. — Der beim Verdampfen des ätherischen Auszuges bleibende Rückstand wird mit Wasser ausgekocht und das aus dieser Lösung sich abscheidende Plumbagin aus Aether umkrystallisirt. — Gelbe Nadeln, anfangs heiss, später scharf schmeckend, leicht in Alkohol und Aether, kaum in kaltem, mehr in heissem Wasser löslich, in gelinder Wärme schmelzend und zum Theil unzersetzt sublimirend. — Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Plumbagin in der Kälte mit gelber Farbe; Alkalien färben die wässrige Lösung roth, Säuren verwandeln das Roth in Gelb; basisch essigsaures Blei bringt einen rothen Niederschlag hervor.

Quassiin, $C_{10}H_{12}O_3$(?) (Winckler, Buchn. Repert. 54, 85; 65, 74. Wiggers, Ann. 21, 40). — Der bittere Stoff des Holzes von Quassia amara und excelsa. Das Holzpulver wird mit (dem sechzehnfachen) Weingeist ausgezogen, der Auszug im Wasserbade verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und dann zum Extract verdunstet; dieser wird so oft mit kleinen Mengen absolutem Weingeist behandelt, als derselbe noch bitteren Geschmack annimmt, die weingeistige Lösung wieder fast zur Trockne gebracht, mit heissem Wasser ausgezogen und die mit Thierkohle entfärbte Lösung zur Krystallisation verdunstet. — Weisse, glänzende Säulen oder feine, seideglänzende Nadeln, wenig in Wasser und Aether, leicht in Weingeist löslich, bitter schmeckend, beim Erhitzen schmelzend und zu einer durchsichtigen, spröden Masse erstarrend.

Rottlerin, $C_{11}H_{10}O_3$. — Von Anderson (Jahresber. 1855, 669) aus dem Farbstoff der Rottlera tinctoria, eines in Ostindien wachsenden Baumes dargestellt. — Das ziegelrothe, sandige Pulver, welches die Frucht der Rottlera bedeckt, wird mit Aether ausgezogen und der ätherische Auszug zur Krystallisation gebracht. — Gelbe, seideglänzende Krystalle, nicht in kaltem Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich, beim Erhitzen schmelzend und sich dann zersetzend; Alkalien lösen sie zu einer rothen Flüssigkeit; Bleizucker fällt nicht die alkoholische Lösung.

Samaderin, ein bitter schmeckender Stoff, der in den Früchten und der Rinde von Samadera indica (auf Java wachsend) vorkommt. — Es ist glänzend

weiss, blättrig krystallinisch, schmilzt beim Erhitzen und verkohlt dann, löst sich leichter in Wasser als in Alkohol, wird durch Salpetersäure und Salzsäure gelb und von concentrirter Schwefelsäure rothviolett gefärbt (Jahresber. 1858, 580).

Scillitin (Landerer, Ann. 16, 225. Lebourdais, Ann. 67, 253. Kley, Ann. 76, 355). — Es findet sich in der Meerzwiebel (Scilla maritima). — Die wässrigen Auszüge der Meerzwiebel werden in der Kälte so lange mit Thierkohle geschüttelt, bis sie ihren bitteren Geschmack verloren haben; die Kohle wird in gelinder Wärme getrocknet und mit Weingeist ausgezogen. Das Scillitin krystallisirt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in langen, biegsamen Nadeln.

Scoparin, $C_{21}H_{22}O_{10}$(?). — Von Stenhouse (Ann. 78, 15) in Spartium scoparium entdeckt. — Das abgedampfte, beim Erkalten gallertartig erstarrende Decoct der Pflanze wird zur Entfernung des Chlorophylls mehrere Mal in heissem Wasser gelöst, das Filtrat wieder verdunstet und das reine gallertartige Scoparin getrocknet, worauf es eine blassgelbe, amorphe Masse bildet. Bei freiwilligem Verdunsten der weingeistigen Lösung kann es in kleinen, sternförmigen Krystallen gewonnen werden; es ist schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist, leicht löslich in kochendem Wasser und Weingeist und auch mit gelbgrüner Farbe in Alkalien, woraus es durch Säuren weiss gefällt wird. Es ist ohne Geruch und Geschmack, reagirt neutral, lässt sich nicht sublimiren, zerlegt sich beim Kochen seiner sauren oder alkalischen Lösung unter Bildung einer harzigen Substanz, wird von Salpetersäure in Pikrinsäure verwandelt und von essigsaurem Blei aus seinen Lösungen gefällt.

Smilacin ($C_{21}H_{34}O_7$?) (Thubeuf, Ann. 5, 204; 14, 76. Poggiale, Ann. 13, 84. Petersen, Ann. 15, 74; 17, 166). — Es kommt vor in der Sassaparillwurzel (von Smilax Sassaparilla) und setzt sich beim Verdunsten des weingeistigen, mit Kohle entfärbten Auszuges in farblosen Nadeln ab. In Wasser und Weingeist ist es in der Wärme leicht, in der Kälte weniger löslich und auch von Aether und den flüchtigen Oelen wird es aufgenommen; die Lösungen schäumen und schmecken bitter.

Spilanthin (Walz, Jahresber. 1859, 565). — Es ist ein scharf schmeckender, in Weingeist und Aether löslicher, in Wasser unlöslicher, krystallisirbarer Stoff in Spilanthes oleracea.

Spirein (Löwig und Weidmann, Journ. f. prakt. Chem. 19, 237). — Es kommt vor in den Blättern der Spiraea ulmaria. Der ätherische Auszug derselben wird mit Wasser vermischt, der Niederschlag in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung von dem beim Erkalten sich abscheidenden Fett filtrirt und dann verdunstet. — Das Spirein setzt sich als gelbes, krystallinisches Pulver ab, das nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist und sich beim Erhitzen zersetzt; die concentrirten Lösungen sind grün, die verdünnten gelb. Von concentrirter Schwefelsäure wird es unverändert gelöst, von Salpetersäure erst bei anhaltendem Kochen verändert. Das Spirein reagirt schwach sauer, löst sich in den Alkalien mit gelber Farbe und zersetzt in der Wärme die kohlensauren Alkalien. Die weingeistige Lösung wird von Barytwasser und schwefelsaurem Aluminium gelb, von Bleizucker carminroth und von Eisenchlorid schwarz gefällt.

Taraxacin (Polex, Ann. 32, 310). — Kommt im Milchsaft von Leontodon Taraxacum vor, den man nach dem Aufkochen und Filtriren an einem warmen Orte der Verdunstung überlässt; die abgeschiedenen Krystalle werden aus Weingeist oder Wasser umkrystallisirt. — Sie schmecken bitter, sind leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, wenig in kaltem Wasser löslich, schmelzen in gelinder Wärme und zersetzen sich in höherer Temperatur.

Tolucunin ($C_{10}H_{14}O_4$?), kommt nach Caventou (Jahresber. 1859, 583) in der Rinde von Carapa Tolucuna vor; es wird beim Ausziehen des wässrigen und zum Syrup eingedampften Extracts mit Alkohol, Vermischen des Auszuges mit Kalkmilch bis zur Entfärbung, Eindampfen der klar abgegossenen Flüs-

sigkeit, nochmaliges Ausziehen des Rückstandes mit starkem Weingeist, Behandeln der eingedampften weingeistigen Lösung mit Chloroform und freiwilliges Verdunsten der Chloroformlösung als hellgelbe, amorphe Masse erhalten; es schmeckt bitter, und färbt sich bei Einwirkung der Schwefelsäure in der Kälte, oder der Citronensäure, Weinsäure oder Oxalsäure in der Wärme blau.

Urson, $\text{Є}_{10}H_{16}\Theta$ (?). — Von Trommsdorff (Jahresber. 1854, 659) in den Blättern von Arctostaphylos uva ursi entdeckt und von ihm und Hlasiwetz (Jahresber. 1855, 723) untersucht. — Die mit Wasser vom Arbutin (§. 319) befreiten Blätter zieht man mit Weingeist aus, verdunstet die Lösung, behandelt den Rückstand mit Wasser und Aether und reinigt das ungelöst bleibende Urson durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. — Der im Deplacirungsapparat dargestellte ätherische Auszug der Blätter setzt Urson ab, das aus Alkohol umkrystallisirt wird. — Farblose, seideglänzende, feine Nadeln, ohne Geruch und Geschmack, bei 198° bis 200° schmelzend und wieder krystallinisch erstarrend, aber nach dem Erhitzen über den Schmelzpunkt beim Erkalten amorph bleibend, in noch höherer Temperatur siedend und sich scheinbar unzersetzt verflüchtigend. Das Urson ist in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich.

Xanthopikrin (Chevallier und Pelletan, Journ. de chim. méd. 2, 314). — Es findet sich in der Rinde von Xanthoxylum Clava-Herculis, die auf den Antillen als fiebervertreibendes Mittel angewandt wird. — Der eingedampfte weingeistige Auszug der Rinde wird mit Wasser und Aether erschöpft und das darin Unlösliche wieder in Alkohol gelöst, aus welcher Lösung das Xanthopikrin bei freiwilligem Verdunsten krystallisirt. — Seideglänzende, gelbliche Nadeln von bitterem, adstringirendem Geschmack, leicht in Alkohol, kaum in Wasser, nicht in Aether löslich und beim Erhitzen zum Theil sublimirend. Es reagirt weder alkalisch noch sauer. Die concentrirte Lösung giebt mit Goldchlorid einen in Wasser und Ammoniak nicht, in Alkohol dagegen löslichen Niederschlag.

Xanthoxylin, von Stenhouse (Ann. 89, 251; 104, 236) im japanischen Pfeffer (der Frucht von Xanthoxylum piperitum) entdeckt. Es scheidet sich aus dem concentrirten weingeistigen Extract aus und wird durch Waschen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt. Das Xanthoxylin bildet grosse, seideglänzende Krystalle, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmeckt aromatisch und harzig, schmilzt bei 80°, lässt sich unzersetzt destilliren und besitzt keine basischen Eigenschaften.

Xanthoxylen, $\text{Є}_{10}H_{16}$ (Stenhouse l. c.). — Es geht bei der Destillation des zerquetschten japanischen Pfeffers mit Wasser zugleich mit voriger Verbindung über und wird von dieser durch fractionirte Destillation (unter 130°) gewonnen. Nach der Rectification über Kalihydrat und Natrium ist es wasserhell, riecht angenehm aromatisch, siedet bei 162° und bildet mit Chlorwasserstoff eine flüssige Verbindung.

Xylostein (Hübschmann; Enz, Jahresber. 1856). — Ein krystallisirbarer Bitterstoff, der sich in den Beeren von Lonicera Xylosteum findet und durch Säuren in der Wärme in Zucker und andere Producte zerlegt werden soll.

Proteinstoffe.

§. 625. Im Thier- und Pflanzenreich finden sich allgemein verbreitet in Zusammensetzung und Eigenschaften sehr ähnliche Verbindungen, die man unter dem Namen „Proteinstoffe“ zusammengefasst hat, weil man früher glaubte, dass die allen gemeinschaftliche Grundlage ein und dieselbe Verbindung, das Protein, sei. Haben nun auch neuere Untersuchungen bewiesen, dass die Isolirung dieses Proteins auf Illusion beruhe und überhaupt die Constitution dieser Ver-

bindungen noch ganz im Dunkeln liege, so erscheint doch das Zusammenstellen derselben in eine Gruppe wegen der Aehnlichkeit in Beziehung sowohl auf ihre chemischen und physikalischen Verhältnisse, als auch auf ihre Functionen im Organismus gerechtfertigt.

Die Proteinstoffe enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel, sind nicht flüchtig und sehr selten krystallisirbar.

Die ersten umfassenderen Untersuchungen derselben wurden von Mulder ausgeführt (sie finden sich zusammengestellt in seinem „Versuch einer physiologischen Chemie“ und seinen „Chemischen Untersuchungen aus dem Utrechter Laboratorium“), später aber in Folge von Untersuchungen in Liebig's Laboratorium die Resultate theilweise, die daraus gezogenen Schlüsse vollständig als unrichtig erkannt. (Vergl. Laskowsky, Ann. 58, 129).

Das Protein Mulder's sollte anfangs nach der Formel $Є_{20}H_{31}N_5\Theta_6$ zusammengesetzt sein und durch Verbindung mit Schwefel oder Schwefel und Phosphor die in der Natur vorkommenden Proteinstoffe bilden:

Krystallin................	$30(Є_{20}H_{31}N_5\Theta_6) + S_2$	$= Є_{600}H_{930}N_{150}\Theta_{180}S_2$,
Casein..................	$20(Є_{20}H_{31}N_5\Theta_6) + S_2$	$= Є_{400}H_{620}N_{100}\Theta_{120}S_2$,
Pflanzenleim............	$20(Є_{20}H_{31}N_5\Theta_6) + S_4$	$= Є_{400}H_{620}N_{100}\Theta_{120}S_4$,
Fibrin..................	$20(Є_{20}H_{31}N_5\Theta_6) + S_2P$	$= Є_{400}H_{620}N_{100}\Theta_{120}S_2P$,
Albumin aus Hühnereiern..	$20(Є_{20}H_{31}N_5\Theta_6) + S_2P$	$= Є_{400}H_{620}N_{100}\Theta_{120}S_2P$,
Albumin aus Blutserum....	$20(Є_{20}H_{31}N_5\Theta_6) + S_4P$	$= Є_{400}H_{620}N_{100}\Theta_{120}S_4P$.

Diese Formeln lehren, dass in der procentischen Zusammensetzung der Proteinstoffe zu geringe Unterschiede stattfinden, als dass unsere Untersuchungsmethoden darüber Aufschluss geben könnten. Ferner wurde zur Bestimmung des Schwefels, dessen Menge als Ausgangspunkt für Aufstellung der Formel diente, eine ungenaue Methode angewandt. — Zur Darstellung des reinen, schwefelfreien Proteins gab Mulder folgende Vorschrift: Die Lösung des Eiweisses in Kalilauge, welche Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kalium enthalten soll, wird so lange der Luft ausgesetzt, bis sich auf Zusatz von Essigsäure kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt, dann mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. — Liebig und Laskowski bewiesen die Unmöglichkeit, aus irgend einem Proteinstoff durch Behandeln mit Kalilauge bei einer Temperatur unter Siedhitze allen Schwefel zu entfernen; beim Kochen übt die Kalilauge aber eine tiefer eingreifende Einwirkung aus und Essigsäure fällt, je nach der Dauer der Einwirkung, verschiedene Substanzen, die zwar schwefelfrei sind, aber nicht die von Mulder für das Protein angegebenen Eigenschaften besitzen. — Auch wenn man die Proteinstoffe mit Kalilauge wochenlang bei 60° bis 90° der Einwirkung der Luft aussetzt, bis Bleilösung keinen Schwefel in der Flüssigkeit mehr nachweist, fällt Essigsäure eine Substanz, die (aus Hühnereiweiss dargestellt) beim Verbrennen noch circa 1,5 Proc. Schwefel liefert (Fleitmann, Ann. 61, 121). — Mulder nahm darauf an, dass Schwefel und Phosphor als Sulfamid (NH_2S) und Phosphamid (NH_2P) mit dem schwefelfreien Protein verbunden die Proteinstoffe ausmachen, dass diese hypo-

thetischen Amide sich beim Behandeln mit Alkalien unter Ammoniakentwickelung in unterschwefligsaures und unterphosphorigsaures Salz verwandeln und beim Vermischen der alkalischen Lösung mit Säuren die unterschweflige Säure sich in veränderlichen Mengen mit dem Protein verbinde; für die Zusammensetzung des Proteins gab er jetzt die Formel $C_{18}H_{25}N_4O_5 + H_2O$.

Alle Versuche und Hypothesen haben uns bis jetzt noch keine Aufklärung über die Constitution der Proteinstoffe verschafft, noch nicht einmal den Weg angedeutet, der mit Wahrscheinlichkeit zum Ziele führen könnte. Die Proteinstoffe bieten der Untersuchung aber auch Schwierigkeiten, wie wenig andere Verbindungen: Sie sind nicht krystallisirbar oder wenigstens noch nicht in reinen Krystallen dargestellt, nicht flüchtig, gehen mit anderen Stoffen nicht oder nur schwierig Verbindungen in bestimmten Verhältnissen ein, besitzen wahrscheinlich ein sehr hohes Moleculargewicht und erleiden durch atmosphärische Einflüsse oder durch Stoffe, die man gewöhnlich als indifferente bezeichnet, sehr leicht Zersetzung (sind der sogenannten freiwilligen Zersetzung unterworfen).

Die Proteinstoffe besitzen in vielen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit: meistens treten sie in zwei Modificationen auf, einer in Wasser löslichen und einer unlöslichen, und erstere geht oft durch geringfügige Ursachen in letztere über, das Fibrin des Blutes z. B., wenn das Blut dem Kreislauf im Organismus entzogen wird, das Albumin, wenn seine Lösung auf eine den Siedepunkt des Wassers noch nicht erreichende Temperatur erwärmt wird. Aus der unlöslichen Modification die ursprüngliche lösliche mit allen ihren Eigenschaften zu regeneriren, ist noch nicht geglückt. Im trocknen Zustande sind die Proteinverbindungen weisse, durchscheinende, zerreibliche Massen, die keinen besonderen Geruch oder Geschmack besitzen; beim Erhitzen zum Theil schmelzen, dann verkohlen unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs (nach verbrennendem Horn) und bei trockner Destillation wohl dieselben Producte liefern.

Die bei trockner Destillation thierischer Materien auftretenden Producte sind vorzugsweise von Anderson (Ann. 70, 32; 88, 44; 94, 358; 105, 335) untersucht. Es geht dabei eine schwarze, stinkende Flüssigkeit über, die unter dem Namen Hirschhornöl oder Dippel's-Oel bekannt ist und fabrikmässig dargestellt wird; bei der Rectification derselben wird eine Ammoniak, Methylamin, Trimethylamin, Aethylamin, Butylamin u. s. w., so wie Schwefelwasserstoff, Blausäure und Kohlensäure enthaltende wässrige Flüssigkeit, ferner ein Oel, das aus Anilin, Chinolin (§. 588), den Pyridinbasen (§. 410), Pyrrol (§. 268), Benzol und Homologen (§. 414) und anderen noch nicht untersuchten Verbindungen besteht, gewonnen und in der Retorte bleibt ein Theer zurück.

Die Proteinstoffe (auch die in Wasser löslichen Modificationen) sind unlöslich in Alkohol und Aether; von Alkohol werden sie aus der wässrigen Lösung abgeschieden und dabei, wenn der Alkohol concentrirt ist, leicht in die unlösliche Modification übergeführt.

Diastase soll die Lösung der unlöslichen Proteinsubstanzen in Wasser bewirken, wobei aber eine Zersetzung der letzteren stattfindet.

Erhöhung der Temperatur soll in demselben Verhältniss wie beim Stärkemehl die Umsetzung befördern (Mulder, Jahresber. 1858, 536).

Mineralsäuren, namentlich Salpetersäure, scheiden sie aus der wässrigen Lösung ab, Essigsäure und andere organische Säuren bewirken dieses nicht immer; der Niederschlag ist unlöslich in angesäuertem, löslich in reinem Wasser und enthält die unlösliche Modification des Proteinstoffes. Gerbsäure fällt alle Proteinstoffe, die Niederschläge sind Verbindungen beider Substanzen in wechselnden Verhältnissen. Die unlöslichen Modificationen der Proteinstoffe sind fast immer in concentrirter Essigsäure und anderen organischen Säuren löslich und in der essigsauren Lösung bringt Ferrocyankalium einen Niederschlag hervor; auch concentrirte Salzsäure löst sie in gelinder Wärme und bei hinlänglichem Luftzutritt färbt sich die Lösung blau (von Zersetzung herrührend). Alkalien fällen die Proteinstoffe selten, lösen im Gegentheil die unlösliche Modification auf; concentrirte Lösungen der Alkalien können jedoch ebenfalls Niederschläge hervorbringen, die dann Verbindungen mit den Alkalien sind und den Proteinstoff oft in der unlöslichen Modification enthalten.

Die Salze, vorzugsweise die der schweren Metalle, fällen in der Regel die Proteinstoffe; die Salze der Alkalimetalle können aber auch die Abscheidung der unlöslichen Modification (z. B. beim Blutfibrin) verhindern oder auch die unlösliche Modification (z. B. verdünnte Salpeterlösung des Fleischfibrins) auflösen.

Eine Lösung von 1 Th. Quecksilber und 2 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. färbt die Proteinstoffe in fester Form oder in Lösungen beim Erwärmen auf 60° bis 100° roth (Millon's Reagens).

Im feuchten Zustande sich selbst überlassen gerathen die Proteinstoffe leicht in Fäulniss und scheinen alle fast dieselben Producte zu liefern, nämlich Ammoniak, Schwefelammonium, Buttersäure, Valeriansäure, eine nicht flüchtige ölige Säure, Leucin, Tyrosin, sogenanntes Leucinsäurenitril und geringe Mengen eines sehr flüchtigen, krystallinischen Productes, welches den Fäulnissgeruch im höchsten Grade besitzt (Fäulnissproducte des Caseins: Iljenko, Ann. 63, 264; des Albumins, Caseins und Fibrins: Bopp, Ann. 69, 30).

Bei anhaltendem Kochen mit Wasser (Mulder, Ann. 47, 309) oder beim Erhitzen mit Wasser in hermetisch verschlossenen Gefässen auf 150° (Wöhler, Ann. 41, 238) verändern sich die Proteinstoffe und gehen in Lösung (auch die unlöslichen Modificationen).

Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure treten verschiedene Producte auf: Albumin, Fibrin, Casein, Horn, Fibroin, Schleim liefern Tyrosin und Leucin, Spongin liefert Leucin und Glycin, Leim liefert Glycin, aus Chondrin und ebenso aus den Chitinsubstanzen ist gährungsfähiger Zucker erhalten (Bopp, Ann. 69, 25. Erlenmeyer und Schöffer, Jahresber. 1859, 596. Städeler, Ann. 111, 12).

Ozonisirte Luft zersetzt einige Proteinstoffe (Albumin, Casein) rasch, wirkt auf andere (Fibrin, Leim) nicht ein (Gorup-Besanez, Ann. 110, 86).

Schmelzendes Kalihydrat erzeugt aus den Proteinstoffen dieselben Producte (Bopp l. c.).

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein oder chromsaurem Kalium werden an flüchtigen Producten gewonnen: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Benzoesäure, die Aldehyde der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Benzoesäure und Blausäure, Acetonitril, Propionitril und Valeronitril (Schlieper, Ann. 59, 1. Guckelberger, Ann. 64, 39. Froehde, Jahresber. 1859, 597; 1860, 569. Unter den Oxydationsproducten, besonders des Leims, ist noch ein zimmtartig riechendes Oel, nach Froehde der Aldehyd der Collinsäure; er ist nach der Rectification farblos, oxydirt sich an der Luft, giebt mit Ammoniak eine weisse krystallinische Substanz und verwandelt sich beim Kochen mit Kali bei Luftzutritt in Collinsäure. Diese Säure ist auch unter den Destillationsproducten des Leims und wird durch Sättigen derselben mit Soda, Verdunsten zur Trockne, Zerlegen des Rückstandes mit Schwefelsäure und Auskochen der abgeschiedenen Säuren mit Wasser im Rückstande erhalten; sie ist röthlich gefärbt, schmilzt bei 97°, erstarrt wieder bei 93° bis 94° zu einer wachsartigen Masse mit strahliger Structur, sublimirt bei stärkerem Erhitzen, schmeckt stechend sauer, löst sich leicht in Aether und den Alkalien und scheint $Є_6H_4Θ_2$ zusammengesetzt, also homolog mit der Benzoesäure zu sein; das Silbersalz ist $Є_6H_3AgΘ_2$ und das krystallisirbare Bariumsalz $2(Є_6H_3BaΘ_2) + H_2Θ$ zusammengesetzt. — Ausser Collinsäure und Benzoesäure soll unter den Oxydationsproducten des Leims auch eine in grossen, irisirenden Krystallen anschiessende Säure, $Є_8H_8Θ_2$, vorkommen).

Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium treten keine flüchtigen Säuren der Reihe $Є_nH_{2n}Θ_2$ auf, sondern es sind nur Ammoniak, Benzoesäure und zwei nicht näher untersuchte Stoffe abgeschieden (Béchamp, Ann. 100, 247, glaubte Harnstoff zu finden, was Städeler, Journ. f. prakt. Chem. 72, 251, nicht bestätigen konnte, von Béchamp, Jahresber. 1859, 181, aber wieder behauptet wurde).

Salpetersäure verwandelt die Proteinstoffe in eine gelbe Säure, Xanthoproteinsäure (Mulder, Ann. 28, 76. Van der Pant, Jahresber. 1849, 507. — Siehe unten).

In rauchender Salpetersäure lösen sie sich beim Erwärmen unter heftiger Reaction und wenn nicht zu viel Säure angewandt war, scheidet sich beim Erkalten eine amorphe Substanz ab (Mühlhäuser, Ann. 90, 172).

Beim Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung eines Proteinstoffes scheiden sich weisse Flocken ab, welche eine Verbindung von Protein mit chloriger Säure sein und sich mit Ammoniak unter Stickgasentwickelung in Salmiak und Proteintrioxyd verwandeln sollen (Mulder, Ann. 36, 68).

Bei Behandlung mit Königswasser bilden sich, ebenfalls unter heftiger Einwirkung, gechlorte und nitrirte Verbindungen: flüchtiges Chlorazol, zwei nicht flüchtige, ölartige und zähe Substanzen und eine mit der Fumarsäure isomerische oder identische Säure (Mühlhäuser, Ann. 90, 172; 101, 171. — Siehe unten).

Es sind noch einige aus den Proteinstoffen entstehende Producte, die auch theilweise im Organismus schon fertig gebildet vorkommen sollen — Proteinbioxyd und Proteintrioxyd — namentlich von Mulder beschrieben; sie können aber ebenso wenig wie das Protein selbst

darauf Anspruch machen, bestimmt charakterisirte Körper zu sein, auch sind die über sie gemachten Angaben zum Theil so unvollständig und widersprechend, dass es unmöglich ist, sich eine klare Vorstellung von ihnen zu machen. (Proteinbioxyd: Scheerer, Ann. 40, 59. Van Laer, Ann. 45, 162. Mulder, Ann. 47, 319. Ludwig, Ann. 56, 95. — Proteintrioxyd: Mulder, Ann. 36, 75; 47, 302. Schroeder, Ann. 45, 55.)

§. 626. Die von Mühlhäuser (Ann. 90, 171; 101, 171) bei Einwirkung von Königswasser auf Proteinstoffe entstehenden Producte werden auf folgende Weise erhalten: Irgend eine Proteinsubstanz wird in rauchender Salpetersäure unter Erwärmung gelöst, die Lösung filtrirt, noch warm mit dem halben Volum concentrirter Salzsäure vermischt und der Destillation unterworfen; mit den Säuredämpfen gehen die Augen reizende Oeltröpfchen (1) in reichlicher Menge über (Chlorazol) und in der Retorte scheidet sich anfangs ein gelber, zäher Körper aus, der allmälig verschwindet; die Destillation wird nach dem Verschwinden dieses Productes unterbrochen, es setzt sich dann beim Erkalten am Boden der Retorte eine wasserhelle, syrupartige Masse (2) ab, deren Menge sich auf Zusatz von Wasser noch vermehrt; die von dem Bodensatz abgegossene Flüssigkeit wird durch Abdampfen concentrirt, bis sie braun wird, dann sich selbst überlassen, von der nach einigen Tagen abgeschiedenen Oxalsäure abgegossen und mit dem drei- bis vierfachen Volum kaltem Wasser vermischt; unter Entwickelung eines aromatischen Geruchs setzen sich braunrothe Tropfen (3) ab und die von diesen abgegossene Lösung liefert nur nach der Concentration beim Stehen braune Krystalle einer neuen Verbindung (4), welche wahrscheinlich Fumarsäure ist.

1. Chlorazol, $C_4H_5Cl_3N_2O_4$ (?) (vielleicht $C_4H_5Cl_3(NO_2)NO_2$ = Trichlornitrobutalanin). — Schwach gelblich gefärbtes, dünnflüssiges Oel, von sehr heftigem, in kleiner Menge nicht unangenehmem Geruch und stark saurer Reaction; das spec. Gew. ist 1,555; in Weingeist ist es leicht, in Wasser kaum löslich und nimmt selbst auch kein Wasser auf. Mit Wasser lässt es sich unzersetzt destilliren, beim Erhitzen für sich tritt Zersetzung und in höherer Temperatur Verpuffung ein.

Bei 104° beginnt schon die Zersetzung des Chlorazols, wobei rothe Dämpfe entwickelt werden und unter anderen Producten ein im Aeusseren dem Chlorazol vollkommen gleichendes Oel erhalten wird; durch Destillation und Auffangen des bei 140° Uebergehenden wird es gereinigt und besitzt dann das spec. Gew. 1,628 und eine der Formel $C_2H_2Cl_3NO_2$ (wenigstens im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt) nahe kommende Zusammensetzung (vielleicht Trichlorglycocoll).

2. Der nach Uebergang des Chlorazols aus dem Retorteninhalt beim Erkalten und auf Zusatz von Wasser sich absetzende syrupartige Körper wird durch Auskochen mit Wasser gereinigt. — Er besitzt die Consistenz des Terpentins, färbt sich leicht an der Luft röthlich, riecht angenehm dem Bittermandelöl ähnlich, schmeckt stark, nachhaltig bitter, macht auf Papier einen Fettfleck, löst sich leicht in Alkohol, weniger in Aether, kaum in Wasser, ist aber hygroskopisch und wird durch Aufnahme von Wasser dünnflüssiger, verliert bei anhaltendem Kochen mit Wasser Chlor und besitzt das spec. Gew. 1,360. Beim Erhitzen wird er dünnflüssiger, bräunt sich, entwickelt einen scharfen Geruch und verkohlt ohne Verpuffung. In Kali löst er sich und wird von Säu-

ren wieder unverändert abgeschieden, mit Silber geht er eine amorphe, schmelzbare Verbindung ein.

Seine Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel:

$$Є_{12}H_{12}Cl_3NƟ_4.$$

Bei anhaltendem Kochen mit einem grossen Ueberschuss rauchender Salpetersäure geht ein dem Chlorazol im Aeusseren gleichendes, aber $Є_2H_2Cl_2N_2Ɵ_4$ zusammengesetztes Product (vielleicht $Є_2H_2Cl_2(NƟ_2)NƟ_2$ = Bichlornitroglycocoll) in geringer Menge über; sowie dessen Bildung beendigt ist, scheidet sich aus dem Retorteninhalt beim Erkalten ein krystallinischer Körper aus und die davon abgegossene Flüssigkeit giebt beim Verdunsten eine der ursprünglichen gleichende harzige Verbindung in grösster Menge; Oxalsäure ist nicht unter den Zersetzungsproducten.

Der hier erhaltene krystallinische Körper besteht aus lockeren, feinen, seideglänzenden, langen Nadeln, riecht der Benzoe ähnlich, schmilzt bei gelindem Erhitzen und sublimirt unverändert, löst sich leicht in Alkohol und auch in heissem Wasser, in welchem er vor der Lösung schmilzt, reagirt sauer und besitzt (manchmal) die Zusammensetzung $Є_7H_4Cl_2Ɵ_3$; von der Bichlorsalicylsäure, mit welcher er also isomerisch ist, unterscheidet er sich dadurch, dass er in heisser Salpetersäure leicht und unverändert löslich ist. Mit den Metallen bildet er Salze; die der Alkalisalze sind leicht löslich in kaltem Wasser und krystallinisch, in ihrer Lösung bringt Silbersalz einen braunen, amorphen Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung hervor.

Das in grösster Menge aus $Є_{12}H_{12}Cl_3NƟ_4$ mit Salpetersäure entstehende und in der Mutterlauge bleibende Product wird durch Destillation und Waschen mit heissem Wasser gereinigt. Es ist dann klar, gelbröthlich, dickflüssig, lässt sich in Fäden ziehen, löst sich schwer in Wasser, leicht in warmer Salpetersäure, Alkohol und Aether, zieht begierig Wasser aus der Luft an, besitzt in der Kälte keinen Geruch, liefert beim Erhitzen zum Husten reizende, eigenthümliche Dämpfe und verflüchtigt sich unverändert. Es reagirt sauer, löst sich leicht in Alkalien, giebt mit Natrium ein in sternförmig gruppirten Nadeln anschiessendes, zerfliessliches, mit den übrigen Metallen nicht krystallisirende Salze. — Die Zusammensetzung ist $Є_6H_3Cl_2(NƟ_2)Ɵ$, entspricht also der eines zweifach gechlorten Nitrophenylalkohols, mit dem die Eigenschaften aber nicht übereinstimmen (vergl. S. 705); bei Behandlung mit Zink und Salzsäure tritt ein dem Phenylalkohol ähnlicher Geruch auf, der jedoch beim Erwärmen verschwindet.

3. Der nach dem Eindampfen der Mutterlauge von der vorigen Verbindung (2) auf Zusatz von Wasser sich abscheidende ölförmige Körper gleicht dem unter 2 beschriebenen, ist aber dünnflüssiger, von braunrother oder hellerer Farbe, riecht stark angenehm und gewürzig, löst sich leicht in Alkohol und etwas mehr als 2 in Wasser, verbrennt beim Erhitzen unter Abscheidung von Kohle ohne Verpuffung. Er reagirt sauer, giebt mit Silberlösung braune, amorphe Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung, geht mit Barium eine braune, amorphe,

in Wasser schwer lösliche Verbindung ein, liefert mit den übrigen Metallsalzen ebenfalls braune und amorphe Niederschläge und löst sich kaum in Ammoniak. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{13}H_{18}Cl_3NO_9$.

Wird er auf gleiche Weise wie 2 mit Salpetersäure behandelt, so zeigen sich dieselben Erscheinungen: Es geht dem früher beschriebenen gleichendes Chlorazol von der Zusammensetzung $C_2HCl_2NO_5$ in geringer Menge über, der Retorteninhalt scheidet beim Erkalten einen feinpulverigen, krystallinischen Körper ebenfalls in geringer Menge ab und die davon getrennte Flüssigkeit liefert beim Eindampfen ein gelbes, öliges, mit Wasser zu waschendes Product; der feinpulverige krystallinische Körper ist geruchlos, schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in weissen, sehr feinen, kurzen, sternförmig vereinigten Nadeln, schmilzt beim Erhitzen, entwickelt angenehm riechende, zum Husten reizende Dämpfe und sublimirt in lockeren Nadeln und reagirt sauer. Die Zusammensetzung scheint $C_8H_6Cl_2O_2$ zu sein.

Das ölige Product ist klar hellgelb, fast geruchlos, von bitterem Geschmack, wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich und lässt sich in weissen Dämpfen unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs sublimiren. Es reagirt sauer und geht mit den Metallen amorphe, orange oder braunroth gefärbte Verbindungen ein.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{16}Cl_3NO_9$.

4. Die oben als mit Fumarsäure wahrscheinlich identisch bezeichnete Säure besitzt nicht nur die Zusammensetzung derselben, sondern auch die Eigenschaften, wird z. B. aus sehr verdünnter Lösung von Silberlösung gefällt (S. 494).

§. 627. Xanthoproteinsäure. — Sie bildet sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf die Proteinstoffe und wurde schon von Fourcroy und Vauquelin beobachtet, von Mulder (Ann. 28, 76; 36, 81) und van der Pant (Jahresber. 1849, 507) näher untersucht. — Eiweiss, Käse, Wolle, Horn u. s. w. werden 48 Stunden oder noch länger in der Kälte mit Salpetersäure behandelt; ein Theil geht in Lösung, wird aber durch Wasser wieder gefällt und zugleich mit dem Ungelösten mit Wasser und Weingeist vollständig ausgewaschen. — Die Xanthoproteinsäure ist ein gelbes, nicht krystallinisches Pulver, unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, wenig löslich in kochendem Wasser, verbrennt beim Erhitzen und hinterlässt eine voluminöse Kohle. In erwärmter Salpetersäure und Salzsäure löst sie sich mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe und in den Lösungen bringt Wasser weisse Niederschläge hervor, welche Verbindungen der Xanthoproteinsäure mit der Mineralsäure sein sollen, sich aber beim Auswaschen mit Wasser wieder zersetzen und gelb werden. In den Alkalien löst sich die Xanthoproteinsäure mit rother Farbe und beim Abdampfen bleiben rothe, nicht krystallisirende, und beim Erhitzen nicht verpuffende Salze; die Lösungen derselben geben mit vielen Metallsalzen gefärbte Niederschläge. — Chlorgas entfärbt die ammoniakalische Lösung der Xanthoproteinsäure und

bildet einen gelblichweissen, nach dem Waschen und Trocknen citronengelb erscheinenden Niederschlag, der Chlor entfärbt und sich in Ammoniak unter Stickgasentwickelung löst. — Die aus verschiedenen Proteinstoffen mit Salpetersäure dargestellte Xanthoproteinsäure stimmt in ihrer Zusammensetzung — wie aus van der Pant's zahlreichen Analysen hervorgeht — so weit überein, dass man wohl die Gleichheit der erhaltenen Producte annehmen kann; das Mittel aus den Analysen führt zur Zusammensetzung:

Ɵ	=	50,0
H	=	6,3
N	=	14,7
S	=	1,3
Θ	=	27,7
		100,0

Tyrosin, $Ɵ_9H_{11}NΘ_3$. — Vielleicht besitzt das Tyrosin eine ähnliche Constitution wie die Alanine, wofür z. B. schon seine Fähigkeit mit Säuren und Metallen Salze zu bilden spricht; das Auftreten des Phenylalkohols bei der trocknen Destillation und des Chloranils beim Einwirken der Salzsäure und des chlorsauren Kaliums verweisen es zu den aromatischen Verbindungen (vergl. Städeler, Ann. 116, 100). — Es wurde 1846 von Liebig (Ann. 57, 127) entdeckt, der es beim Schmelzen des Käses mit Kalihydrat erhielt; aus den Proteinsubstanzen und verwandten Stoffen ist es häufig durch Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats oder kochender verdünnter Schwefelsäure, wobei immer noch Leucin (§. 160), zuweilen noch ein anderer Körper, sogenanntes Leucinsäurenitril (siehe unten) entsteht, dargestellt: Von Bopp (Ann. 69, 20; aus Casein, Fibrin und Albumin), Hinterberger (Ann. 71, 72; aus Horn), Leyer und Köller (Ann. 83, 332; aus Federn, Igelstacheln, Haaren, Flügeldecken der Maikäfer, Globulin und Hämatin), Städeler (Ann. 111, 12; aus Muskelfibrin und Pflanzenfibrin, Fibroin und Schleim) und von Erlenmeyer und Schöffer (Jahresber. 1859, 596), welche zugleich die Quantität des aus verschiedenen Proteinstoffen erhaltenen Tyrosins und Leucins bestimmten. Es bildet sich bei der Fäulniss der Hefe nach Alex. Müller (Journ. f. prakt. Chem. 57, 162 und 447), ist in der Cochenille von Warren de la Rue (Ann. 64, 35) nachgewiesen und findet sich zuweilen im Organismus und dann immer in Begleitung des Leucins (Frerichs und Städeler, Jahresber. 1854, 675: in krankhafter Leber; Jahresbericht 1856, 702: in krankhafter Leber, zuweilen auch in der Milz und in der Pankreas [auch von Virchow darin gefunden]; Jahresber. 1858, 551 und 1860, 571: im Flusskrebs, Spinnen, Raupen und Puppen). Im Ratanhiaextract wollte Wittstein (Jahresber. 1854, 656) Tyrosin gefunden haben, Städeler (Ann. 116, 60) erhielt daraus nur einen dem Tyrosin sehr ähnlichen, aber kohlenstoff- und wasserstoffreicheren, dagegen stickstoffärmeren Körper. — Die Metamorphosen des Tyrosins sind besonders von Städeler (Ann. 116, 60) untersucht.

In einem kupfernen Kessel wird verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. Säure auf 4 Vol. Wasser) mit Hornspänen (die Hälfte vom Gewicht der angewandten Schwefelsäure) etwa 12 Stunden unter Ersetzung des verdampfenden Wassers gekocht, dann mit Wasser verdünnt, mit Kalkbrei bis zur alkalischen Reaction

vermischt, colirt und der Rückstand noch einmal mit heissem Wasser ausgezogen; die Flüssigkeit wird in der Siedhitze auf etwa $^2/_3$ Vol. der angewandten verdünnten Schwefelsäure eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, nach 12 Stunden das abgeschiedene unreine Tyrosin gesammelt und aus der Mutterlauge nach dem Eindampfen noch mehr zugleich mit Leucin gewonnen, welche man mit kaltem Wasser trennt. Das unreine Tyrosin wird mit verdünnter Natronlauge erhitzt, filtrirt, das Filtrat mit kohlensaurem Natrium vom Calcium befreit, dann mit Schwefelsäure neutralisirt und mit Essigsäure übersättigt: Nach 12 Stunden wird das abgeschiedene Tyrosin wieder gesammelt und nochmals durch Umkrystallisiren aus Ammoniakflüssigkeit gereinigt: Man gewinnt etwa 4 Proc. Tyrosin und 8 Proc. Leucin (Städeler). — Nach Erlenmeyer und Schöffer (l. c.) liefern bei dreistündigem Kochen 1 Th. der folgenden (getrockneten) Substanzen mit 5 Th. (bei Horn mit 10 Th.) verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Säure auf $1^1/_2$ Th. Wasser):

	Leucin.	Tyrosin.
Nackenband	36 bis 45 Proc.	$^1/_4$ Proc.
Blutfibrin.........	14 „	2 „
Fleischfibrin	18 „	1 „
Hühnereiweiss	10 „	1 „
Horn	10 „	3,6 „

Das Tyrosin krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln, die beim Trocknen sehr zusammenfallen und sich verfilzen, aus heisser verdünnter Salzsäure in ziemlich dicken (salzsäurefreien) Prismen, löst sich in 150 Th. siedendem, in 1900 Th. kaltem Wasser (von 16°), in etwa 13500 Th. kaltem neunzigprocentigem, nicht viel mehr in siedendem Weingeist und nicht in Aether; beim Erhitzen zersetzt es sich, riecht nach verbranntem Horn und liefert unter anderen Producten viel Phenylalkohol. — In Säuren und Alkalien ist das Tyrosin löslich und geht mit einigen von ihnen Verbindungen ein oder wird zersetzt. Von Chlor und Brom wird es bei länger dauernder Einwirkung in Chloranil und Bromanil verwandelt. Wird in die salzsaure Lösung des Tyrosins chlorsaures Kalium eingetragen, so tritt weinrothe Färbung ein, bald scheiden sich Flocken ab, die sich zuletzt in untersinkende Oeltropfen verwandeln und bei der Destillation geht jetzt gechlortes Aceton über; es bleibt eine Harzmasse zurück die zuletzt von Salzsäure und chlorsaurem Kalium in Chloranil übergeführt wird.

Beim Erwärmen mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich langsam Kohlensäure und die braune, mit kohlensaurem Barium von Schwefelsäure befreite Flüssigkeit lässt auf Zusatz von absolutem Weingeist einen dunkeln Niederschlag fallen, während das Filtrat beim Verdunsten kleine Krystalle in geringer Menge liefert (Wicke, Ann. 101, 317). — Eine alkalische Tyrosinlösung zersetzt das übermangansaure Kalium schon in der Kälte energisch unter Bildung von Oxalsäure und einer braunen Substanz (Neubauer, Ann. 106, 72). Mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure destillirt liefert das Tyrosin Kohlensäure, Blausäure, Bittermandelöl, Ameisensäure, Essigsäure und Benzoesäure (Froehde, Jahresber. 1860, 579).

Das Tyrosin wird nicht von neutralem oder basisch essigsaurem Blei gefällt, auf Zusatz von Ammoniak entsteht aber ein Tyrosin enthaltender Niederschlag. Essigsaures Quecksilber(oxyd) fällt die Tyrosinlösung nicht, ist jedoch vorher basisch

essigsaures Blei hinzugefügt, so wird das Tyrosin fast vollständig als Quecksilberverbindung ausgefällt. Salpetersaures Quecksilber(oxyd) bringt in der Tyrosinlösung keinen Niederschlag hervor, auf Zusatz von Natron scheidet sich eine aus Tyrosin, Quecksilber und Salpetersäure bestehende Verbindung ab. — Eine nicht zu verdünnte Tyrosinlösung färbt sich beim Kochen mit salpetersaurer Quecksilber(oxyd)lösung roth und setzt einen braunrothen Niederschlag ab (R. Hoffmann, Ann. 87, 123). — Etwas Tyrosin mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt liefert nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit kohlensaurem Barium eine Flüssigkeit, die mit Eisenchlorid violett gefärbt wird (Piria, Ann. 82, 252. Städeler l. c.).

Verbindungen des Tyrosins mit Metallen.

Mit Ammoniak scheint keine Verbindung zu bestehen, das Tyrosin löst sich reichlich in Ammoniak, krystallisirt aber unverändert wieder heraus. — Bariumverbindung, $C_9H_9Ba_2NO_3 + 2H_2O$. Sie scheidet sich beim Eintragen des Tyrosins in warm gesättigtes Barytwasser als schwerer, aus prismatischen Krystallen bestehender Niederschlag ab, der bei 180° das Krystallwasser verliert; Kohlensäure fällt das Barium vollständig. Beim Kochen des Tyrosins mit Wasser und kohlensaurem Barium scheint eine Verbindung $C_9H_{10}BaNO_3$ zu entstehen. — Silberverbindung, $C_9H_9Ag_2NO_3 + H_2O$. Sie scheidet sich in amorphen Kügelchen ab, wenn zu einer concentrirten salpetersauren Silberlösung ammoniakalische Tyrosinlösung getropft wird; sie ist wenig löslich in Wasser, zersetzt sich beim Kochen damit unter Abscheidung von Silberoxyd, reagirt alkalisch, löst sich leicht in Salpetersäure und Ammoniak und verpufft beim Erhitzen. — $2(C_9H_{10}AgNO_3) + H_2O$. Wird bei Darstellung der vorigen Verbindung überschüssige ammoniakalische Tyrosinlösung zugefügt, so bildet sich kein Niederschlag mehr, aber bei annähernder Neutralisation mit Salpetersäure setzen sich schwere, mikroskopische Tafeln ab, die sich schon bei 100° bräunen, in den übrigen Eigenschaften der vorigen Verbindung gleichen.

Verbindung des Tyrosins mit Säuren.

Aus dem Verhältniss des Tyrosins zur Säure in einer Lösung, welche bei längerem Stehen der Säure mit überschüssigem Tyrosin entstanden ist, scheint hervorzugehen, dass es Verbindungen von 1 Mol. Tyrosin mit 2 Mol. Säure giebt.

Salzsaures Tyrosin, $C_9H_{11}NO_3,HCl$. Das Tyrosin löst sich leicht in Salzsäure und auf Zusatz überschüssiger concentrirter Salzsäure scheidet sich obige Verbindung in nadelförmigen Krystallen ab, die bei freiwilligem Verdunsten der salzsauren Lösung in gut ausgebildeten, harten Krystallen gewonnen wird. Wasser und verdünnter Weingeist zerlegen sie sogleich in Salzsäure und Tyrosin, absoluter Weingeist löst sie leicht, Aether nicht; die weingeistige Lösung giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag und hinterlässt beim Verdunsten über Schwefelsäure eine zerfliessliche krystallinische Masse (C. Wicke, Ann. 101, 314. Städeler l. c.). — Salpetersaures Tyrosin. Mit Wasser zum Brei angerührtes Tyrosin färbt sich nicht, wenn Salpetersäure nicht im Ueberschuss zugefügt wird, die vom ungelösten Tyrosin filtrirte Flüssigkeit setzt beim freiwilligen Verdunsten strahlig verwachsene, feine Nadeln — wahrscheinlich $C_9H_{11}NO,NHO_3$ — ab, trocknet aber grösstentheils zu einer braunrothen Masse ein. — Schwefelsaures Tyrosin, $C_9H_{11}NO_3,SH_2O_4$. Ueberschüssiges Tyrosin wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen; es schiessen lange feine Nadeln an, die durch Eisenchlorid nicht gefärbt werden, bei 115° keinen Gewichtsverlust erleiden, sich leicht in Wasser lösen, doch nach einigen Augenblicken aus der wässrigen Lösung Tyrosin abscheiden. Mit organischen Säuren haben keine Verbindungen dargestellt werden können.

Nitrotyrosin, $C_9H_{10}(NO_2)NO_3$ (Strecker, Ann. 73, 70. Städeler l. c.). — Tyrosin wird mit der vierfachen Gewichtsmenge Wasser übergossen und eine dem Wasser gleiche Menge Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. allmälig zugesetzt; die farblose Lösung erwärmt sich bald von selbst, färbt sich roth

und hat nach zwölfstündigem Stehen an einem kühlen Orte eine reichliche Krystallisation von salpetersaurem Nitrotyrosin abgeschieden; das Salz wird nach dem Abpressen zwischen Papier in Wasser gelöst und so viel Ammoniak zugemischt, als ohne Röthung geschehen kann, worauf sich bald gelbes Nitrotyrosin absetzt; auch essigsaures Ammonium scheidet es aus der Lösung seiner Salze. — Das Nitrotyrosin ist wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser löslich und setzt sich aus dieser Lösung in zarten, blassgelben, warzig vereinigten Nadeln ab, aus der weniger gesättigten Lösung auf Zusatz von Weingeist in schönen, wawellitähnlichen Drusen, löst sich nicht in Weingeist und Aether, schmeckt schwach bitter, röthet Lackmus und zersetzt sich über 100^0 mit schwacher Verpuffung unter Entwickelung gelbrother Dämpfe, die sich theils zu rothbraunen Tropfen, theils zu wenig gefärbten Krystallen condensiren. In Ammoniak und den fixen Alkalien löst es sich leicht mit rother Farbe, auch von verdünnten Mineralsäuren wird es reichlich aufgenommen, von Essigsäure aber kaum mehr, als von Wasser. — Es verbindet sich mit den Säuren und Metallen wie das Tyrosin.

Die Bariumverbindung, $Є_9H_9Ba(NΘ_2)NΘ_3$, entsteht beim Kochen des Nitrotyrosins mit Wasser und kohlensaurem Barium und bleibt beim Verdunsten der orangerothen Lösung als blutrothe, amorphe Masse zurück. — Die Silberverbindung, $Є_9H_8Ag_2(NΘ_2)NΘ_3 + H_2Θ$, fällt als orangefarbener Niederschlag, der sich bald in ein tief rothes, körniges Pulver verwandelt, wenn eine ziemlich concentrirte Silberlösung mit einer ammoniakalischen Nitrotyrosinlösung vermischt wird; in Wasser ist sie etwas löslich. — Eine Verbindung $Є_9H_9Ag(NΘ_2)NΘ_3$ scheint beim Vermischen dieser Lösungen von anderer Concentration zu entstehen.

Salzsaures Nitrotyrosin, $2(Є_9H_{10}(NΘ_2)NΘ_3, HCl) + H_2Θ$. In Wasser und Weingeist leicht lösliche, citronengelbe, zu Büscheln verwachsene Nadeln. — Salpetersaures Nitrotyrosin, $Є_9H_{10}(NΘ_2)NΘ_3, NHΘ_3$. Darstellung siehe oben. Citronengelbe Nadeln, nicht in Aether, leicht in Weingeist und in 5 Th. Wasser löslich; diese Lösung zersetzt sich beim Stehen unter Abscheidung von Nitrotyrosin und setzt beim Vermischen mit dem gleichen Volum Salpetersäure das Salz in schönen Krystallbüscheln ab. — Schwefelsaures Nitrotyrosin, $2Є_9H_{10}(NΘ_2)NΘ_3, SH_2Θ_4$. Gelbe Nadeln oder Körner.

Binitrotyrosin, $Є_9H_9(NΘ_2)_2NΘ_3$ (Städeler). — Salpetersaures Nitrotyrosin wird mit einer Mischung gleicher Theile Wasser und Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. in gelinder Wärme verdunstet, der citronengelbe Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt; zugleich bilden sich bei dieser Operation Oxalsäure und einige andere Producte. — Das Binitrotyrosin krystallisirt in goldgelben, glänzenden Blättchen, löst sich sehr wenig in kaltem, auch schwierig in heissem Wasser, leicht in Weingeist, weniger in Aether, schmeckt säuerlich, färbt intensiv gelb, schmilzt über 115^0 und zersetzt sich mit schwacher Verpuffung. Beim Kochen mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. wird nur eine geringe Menge in eine weiche, harzähnliche Substanz zersetzt. — Verbindungen mit Säuren geht es nicht ein, mit Metallen vereinigt es sich zu theils gelb, theils roth gefärbten Salzen, die beim Erhitzen mit Heftigkeit verpuffen.

Die Ammoniumverbindung krystallisirt aus der mit Weingeist und Aether vermischten wässrigen Lösung in langen, chromrothen, zu Sternen vereinigten Nadeln. — Die Calciumverbindung, $Є_9H_7Ca_2(NΘ_2)_2NΘ_3 + 3H_2Θ$, fällt in goldgelben, sechsseitigen Tafeln auf Zusatz von Ammoniak zu einer mit Chlorcalcium vermischten Lösung des Binitrotyrosins, löst sich nicht in Wein-

geist und Aether, wenig in Wasser, leichter in verdünnter Essigsäure, aus welcher es beim Erkalten grösstentheils in Tafeln krystallisirt, in den essigsauren Mutterlaugen scheint ein saures Salz zu bleiben, welches in prismatischen Krystallen anschiesst, wenn die mit Ammoniak neutralisirte Flüssigkeit zum Syrup verdunstet wird. — Die Bariumverbindung, $C_9H_7Ba_2(NO_2)NO_3 + 2H_2O$, krystallisirt in rubinrothen, ziemlich dicken Prismen und ist leichter löslich als die Calciumverbindung. — Die Silberverbindung wird von Ammoniak aus einer Mischung des Binitrotyrosins mit salpetersaurem Silber in rothen Flocken, die bald krystallinisch werden, gefällt.

Tyrosinschwefelsäure (Städeler). — Beim einstündigen Erhitzen des Tyrosins mit dem Vier- bis Fünffachen concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade entsteht eine einbasische Säure, $C_9H_{11}(SO_2)NO_4$, die durch Verdünnen des Products mit Wasser, Neutralisiren mit kohlensaurem Barium und Zersetzen des Filtrats mit Schwefelsäure theils als wasserfreie, krystallinische Säure mit dem schwefelsauren Barium zu Boden fällt, theils als wasserhaltige, pulverförmige Säure beim Abdampfen der Mutterlauge sich abscheidet.

Die krystallinische Tyrosinschwefelsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser nur langsam löslich und setzt sich aus dieser Lösung erst beim langen Stehen oder Abdampfen, oder beim Vermischen mit Salzsäure oder Salpetersäure in Prismen oder Tafeln wieder ab; in Weingeist ist sie selbst in der Siedhitze nur wenig löslich.

Die stärkemehlartige, pulverige Tyrosinschwefelsäure besitzt sehr schwankenden Wassergehalt, von 0,8 bis 12,0 Proc., welcher letzte Gehalt der Formel $C_9H_{11}(SO_2)NO_4 + 2H_2O$ entspricht; sie ist in Wasser und Weingeist weit löslicher als die krystallinische Säure.

Die Tyrosinschwefelsäure reagirt stark sauer, schmeckt säuerlich, hinterher etwas bitter, bläht sich beim Erhitzen auf und entwickelt beim starken Glühen einen an salicylige Säure erinnernden Geruch. Die Salze sind amorph und grösstentheils in Wasser leicht löslich; ihre Lösungen werden, wie auch die der freien Säure, durch Eisenchlorid prachtvoll violett gefärbt und geben mit basisch essigsaurem Blei einen flockigen Niederschlag. — Das Bariumsalz, $C_9H_{10}Ba(SO_2)NO_4 + 2H_2O$, ist eine amorphe, gummiähnliche Masse, die salzig und bitter schmeckt und alkalisch reagirt. — Das Calciumsalz, $2(C_9H_{10}Ca(SO_2)NO_4) + 5H_2O$, gleicht vollkommen dem vorigen Salz.

Wird zur Darstellung der Tyrosinschwefelsäure das Tyrosin in dem oben angegebenen Verhältniss mit der Schwefelsäure anhaltend über der Weingeistlampe erhitzt, so erhält man bei der Behandlung mit kohlensaurem Barium ein dem vorhin beschriebenen gleich zusammengesetztes amorphes Bariumsalz, das neutral reagirt und süss schmeckt, mit Eisenchlorid jedoch auch die violette Färbung giebt.

Beim Erhitzen des Tyrosins mit der zwei- oder dreifachen Menge der vorhin genommenen Schwefelsäure über der Weingeistlampe, entstehen zweibasische Säuren, die sich gegen Eisenchlorid wie die früheren verhalten. — Nach dem Verdünnen mit Wasser und der Neutralisation mit kohlensaurem Barium krystallisirt beim Verdunsten des Filtrats ein Bariumsalz, $C_9H_9Ba_2(SO_2)NO_4 + 3H_2O$, in kleinen, farblosen, alkalisch reagirenden Warzen, die geschmacklos, schwer in kaltem, reichlich in siedendem Wasser löslich sind. — Aus der Mutterlauge setzen sich bei freiwilligem Verdunsten

amorphe Krusten ab, welche in einer kleinen Menge siedenden Wassers gelöst beim Erkalten sich gelatinös wieder abscheiden. — Auch anders zusammengesetzte Bariumsalze sind auf ähnlichem Wege erhalten worden (Städeler, Jahresbericht 1854, 675).

Erythrosin nennt Städeler (l. c.) das rothe Product, welches beim Auflösen des Tyrosins in überschüssiger Salpetersäure oder beim freiwilligen Verdunsten der Lösung des salpetersauren Tyrosins an der Luft gebildet wird. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen besitzt es eine rothbraune Farbe, ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wird leicht von schwefelsäurehaltigem Weingeist gelöst, von Ammoniak zum Theil wieder gefällt; die Lösung behält dann eine im durchfallenden Lichte grüne, im auffallenden Lichte undurchsichtig rothe Farbe, wie defibrinirtes Blut. Beim Verdampfen der mit Ammoniak neutralisirten Flüssigkeit und Waschen des Rückstandes mit Wasser bleibt das Erythrosin wieder mit dunkelbrauner Farbe, ist wieder in schwefelsäurehaltigem Weingeist, und mit braunrother oder dunkelvioletter Farbe in Alkalien löslich; concentrirte Schwefelsäure löst es langsam mit dunkelvioletter Farbe; beim Erhitzen bläht es sich auf ohne zu schmelzen und liefert empyreumatische Producte.

Städeler hält die Identität des Erythrosins mit dem Hämatoidin für möglich.

§. 628. Sogenanntes Leucinsäurenitril, $\text{Є}_6 H_{11} N \text{Ѳ}$. — Von Bopp (Ann. 69, 28) wurde bei Darstellung des Tyrosins und Leucins aus Proteinsubstanzen mit verdünnter Schwefelsäure aus der Mutterlauge nach mehrmonatlichem Stehen dieser Körper in geringer Menge erhalten. Später stellte Hesse (Journ. f. prakt. Chem. 70, 38) ihn aus dem Pseudoleucin — einem bei der Fäulniss der Hefe auftretenden schwefelhaltigen Producte — durch Sublimation im Kohlensäurestrome dar und bestimmte die Zusammensetzung. Auch Erlenmeyer und Schöffer (Jahresber. 1859, 597) gewannen ihn bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf einige Proteinsubstanzen in geringer Menge und mit einem schwefelhaltigen Stoffe verunreinigt und später machten noch Hesse und Limpricht (Ann. 116, 201) und Erlenmeyer (Ann. 119, 17) einige Angaben über ihn.

Das beim Kochen des Horns z. B. gewonnene rohe Tyrosin wird mit heissem Weingeist ausgezogen und der beim Verdunsten der weingeistigen Lösung bleibende Rückstand mehrere Mal aus Weingeist umkrystallisirt (Hesse und Limpricht). — Die vom meisten Tyrosin befreite leucinhaltige Mutterlauge wird zum Syrup verdunstet und dieser nach einigen Tagen mit Wasser verdünnt und vom abgeschiedenen sogenannten Leucinsäurenitril durch Filtration getrennt; das Filtrat liefert nach dem Abdampfen und Stehen wieder Krystalle und die Operation kann mit demselben Erfolge sehr oft wiederholt werden. Das sogenannte Leucinsäurenitril scheint demnach kein directes Zersetzungsproduct der Proteinsubstanzen zu sein, sondern sich erst aus dem Leucin zu bilden, von dem es sich auch nur durch einen Mindergehalt von $H_2\text{Ѳ}$ unterscheidet (Erlenmeyer).

Das sogenannte Leucinsäurenitril krystallisirt in langen, weissen, seideglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln, die sich kaum in kaltem, mehr in heissem Wasser, schwer in Aether, leicht in starkem Alkohol, namentlich in der Wärme lösen und zwischen 173° bis 180° sublimiren ohne vorher zu schmelzen. — In verdünnter Schwefelsäure löst es sich und zersetzt sich nach und nach, ebenso in verdünnter Natronlauge unter Ammoniakentwickelung (Hesse; nach Bopp ist es so gut wie unlöslich in Salzsäure und Kali).

Proteinstoffe des Thierreichs.

§. 629. Albumin. — Es findet sich in den meisten Flüssigkeiten des Organismus gelöst: im Blute, Chylus, der Lymphe, in der die thierischen Gewebe tränkenden Flüssigkeit, in den Eiern u. s. w.; im Harne kommt das Albumin nur bei gewissen Krankheiten vor, Speichel, Magensaft, Galle, Darmsaft u. s. w. enthalten nur so geringe Mengen Proteinsubstanzen aufgelöst, dass die Erkennung desselben als Albumin mit Schwierigkeiten verknüpft ist. — Das Albumin ist in löslicher und unlöslicher Modification bekannt, ob die letztere sich ebenfalls im Organismus findet, ist noch unentschieden, da man keine sicheren Merkmale zur Unterscheidung des unlöslichen Albumins vom Fibrin z. B. kennt.

Die Darstellung des Albumins in der löslichen Modification geschieht nach Wurtz (Journ. f. prakt. Chem. 32, 503) am leichtesten aus dem Weissen der Eier: Es wird dasselbe nach dem Vermischen mit dem doppelten Volum Wasser durch Leinwand und dann durch Papier filtrirt, das Filtrat mit nicht überschüssig zugesetztem basisch essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag gewaschen, mit Wasser zum Brei angerührt, mit Kohlensäure zerlegt, wieder filtrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, welcher etwas gelöstes Blei in Schwefelblei verwandelt, aber noch nicht fällt. Es wird vorsichtig auf 60° erwärmt, bei welcher Temperatur eine geringe Menge des Albumins coagulirt und das Schwefelblei mit niederreisst, worauf man endlich das Filtrat bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur in einer flachen Schale eindampft. — Die Lösung des so dargestellten Albumins reagirt sauer, fängt an bei 59°,5 sich zu trüben, scheidet bei 61° bis 63° Flocken ab und gerinnt in höherer Temperatur vollständig. — Die Eigenschaften, welche von anderen Beobachtern vom löslichen Albumin angegeben sind, beziehen sich auf nicht vollkommen reines Albumin, woraus sich viele Abweichungen erklären.

Das unter 50° abgedampfte und dann mit Aether und schwachem Alkohol ausgezogene Hühnereiweiss ist eine gelbliche, durchscheinende, leicht zerreibliche Masse, die beim Reiben elektrisch wird, nicht sauer reagirt und beim Verbrennen kohlensaures Alkali hinterlässt. — Im trocknen Zustande kann es auf 100° erhitzt werden, ohne in die unlösliche Modification überzugehen, in Wasser quillt es zuerst auf und löst sich dann zu einer schleimigen, schwer filtrirbaren Flüssigkeit, die, wenn die Lösung concentrirt ist, bei 60° bis 61°, wenn sie verdünnter ist, erst in höherer Temperatur coagulirt. Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links: $[\alpha] = -27^{0},4$. Alkohol und Aether lösen das Albumin nicht, Alkohol fällt es aus der wässrigen Lösung und zwar fällt der concentrirte Alkohol die unlösliche, verdünnter die lösliche Modification; Alkohol nur bis zur Trübung zur wässrigen Albuminlösung gefügt, macht sie nach einiger Zeit gelatiniren, beim Erwärmen wird sie flüssig; Kreosot und Anilin scheiden aus der wässrigen Lösung unlösliches Albumin ab, Kälberlab ist ohne Einwirkung.

Wird ozonisirte Luft durch eine Albuminlösung geleitet, so wird sie trübe, erscheint im auffallenden Lichte röthlich, im durchfallenden grünlichgelb und bildet einen Schaum, der mit weissen, dem Fibrin

gleichenden Coagulis durchsetzt ist; bei fortgesetztem Durchleiten verschwindet dieser Schaum wieder, die Flüssigkeit wird heller, reagirt sauer, bleibt beim Kochen klar und wird weder durch Säuren noch Metallsalze, ausser durch basisch essigsaures Blei gefällt, wird aber von Alkohol stark getrübt. Beim Abdampfen bleibt ein syrupartiger, in Alkohol theilweise löslicher Rückstand, der bei weitem geringer, als das angewandte Albumin ist und weder Harnstoff noch Leucin enthält (Gorup-Besanez, Ann. 110, 96).

Salpetersäure bringt auch in der verdünnten Albuminlösung einen Niederschlag hervor, Salzsäure, Schwefelsäure und Metaphosphorsäure fällen nur die concentrirtere Lösung und diese Niederschläge erhalten das Albumin in der unlöslichen Modification; gewöhnliche Phosphorsäure, Essigsäure, Weinsäure und die meisten organischen Säuren fällen die Albuminlösung nicht, beim Erhitzen scheidet sich dann aber das Albumin in Flocken aus und aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung wird es auch durch neutrale Alkalisalze gefällt. Wird von diesen letzten Säuren ein grosser Ueberschuss zur concentrirten Albuminlösung gefügt, so gelatinirt sie nach einiger Zeit, wird aber beim Erwärmen wieder flüssig und scheint das Albumin in der unlöslichen Modification zu enthalten, denn mit kaltem Wasser lässt sich die Säure mit Zurücklassung des unlöslichen Albumins auswaschen; auch trocknes lösliches Albumin quillt beim Uebergiessen mit diesen Säuren auf und verwandelt sich in die unlösliche Modification. — Beim Erhitzen des Albumins mit Salzsäure in einer Kohlensäureatmosphäre entwickelt sich Schwefelwasserstoff, es werden Salmiak und drei andere Substanzen gebildet, von denen zwei in dem salzsäurehaltigen Wasser löslich sind; die dritte darin unlösliche besitzt die Eigenschaften und Zusammensetzung des Chondrins (Rochleder, Centralbl. 1858, 63). — Gerbsäure fällt das Albumin vollständig. Eine ziemlich concentrirte Albuminlösung gerinnt auf Zusatz einer geringen Menge concentrirter Kalilauge und durch Waschen mit Wasser lässt sich das Alkali entfernen; eine verdünntere Lösung mit sehr wenig Kalilauge vermischt gerinnt erst beim Erhitzen; eine concentrirte Albuminlösung gesteht vollkommen auf Zusatz von Kalilauge; die Lösung kann jedoch unter Umständen, wenn nur sehr wenig Kalilauge zugefügt wurde, auch klar bleiben, bei Neutralisation des Alkalis mit Essigsäure scheidet sich das Albumin ab (wenn noch phosphorsaures Natrium zugesetzt ist erst bei Gegenwart überschüssiger Säure), welches also durch das Alkali in die unlösliche Modification verwandelt wurde, und verdampft man die kalische Lösung, so bildet sich wie bei einer Caseinlösung an der Oberfläche eine Haut, setzt man jedoch Kochsalz oder ein schwefelsaures Alkali hinzu, so tritt beim Erhitzen Gerinnung ein. Alkalireiches Albumin wird aus seinen Lösungen durch Salze — namentlich von Chlorcalcium und Bittersalz, weniger von Glaubersalz und Kochsalz — ausgeschieden und zwar hängt diese Fällbarkeit von der Intensität der Alkalieinwirkung ab, ob es durch dieselbe mehr oder weniger in die unlösliche Modification übergeführt ist (Panum, Jahresber. 1852, 690. Virchow, Ann. 91, 334). — Der durch concentrirte Kalilauge in einer

Albuminlösung hervorgebrachte gallertartige Niederschlag scheint schon verändertes Albumin zu enthalten, denn wenn er erst mit Alkohol, darauf mit Wasser gewaschen wird, bleibt unlösliches Albumin zurück, wäscht man aber erst mit Wasser, so ist die zurückbleibende Gallerte im frischen Zustande in heissem Wasser und Alkohol löslich, wird daraus durch Kochen nicht, dagegen durch geringe Mengen Essigsäure, gewöhnliche Phosphorsäure u. s. w. stark weiss gefällt; nach dem Trocknen oder längere Zeit mit der Luft in Berührung ist die Gallerte unlöslich.

Das Albumin findet sich im Organismus in der Regel in alkalisch reagirenden Flüssigkeiten und also sehr wahrscheinlich als Kalium- oder Natriumalbuminat; beim Kochen scheiden sie das Albumin unvollständig als gallertartige Masse, nach der Neutralisation mit einer Säure vollständig in Flocken ab.

Die Albuminlösung giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge, doch ist nur von dem mit basisch essigsaurem Blei erhaltenen Niederschlage bekannt, dass sich in ihm das Albumin noch in der löslichen Modification befindet. — Mit Kupfervitriol bildet sich ein hellblaugrüner Niederschlag, der sich leicht schon in geringen Mengen Säure löst. (Nach Mitscherlich [Pogg. Ann. 40, 106] enthält er Schwefelsäure und Kupfer, nach Vogel [Ann. 30, 27] nach vollständigem Auswaschen keine Schwefelsäure.) Sublimat fällt das Albumin vollständig, die Zusammensetzung der sich bildenden Verbindung ist ebenso wenig bekannt, als die mit Kupfervitriol erhaltene, nur weiss man, dass durch anhaltendes Auswaschen das Chlor vollständg entfernt werden kann. Salpetersaures Silber fällt die Albuminlösung weiss. Alaunlösung fällt die nicht zu verdünnte Albuminlösung; Ferrocyankalium bringt nur in der sauren Lösung einen Niederschlag hervor, der in kaustischen und kohlensauren Alkalien leicht löslich ist.

Die unlösliche Modification des Albumins wird durch Fällen des Eiweisses mit Salzsäure, Auswaschen des Niederschlages mit verdünnter Salzsäure, Lösen desselben in Wasser, Fällen mit kohlensaurem Ammonium und Waschen des Niederschlages mit Wasser, Alkohol und Aether erhalten. — Oder die Albuminlösung wird mit Schwefelsäure gefällt und der Niederschlag bis zum Aufhören der sauren Reaction mit Wasser gewaschen (Hruschauer, Ann. 46, 348). — Das coagulirte Albumin ist in feuchtem Zustande weiss, unlöslich in Wasser, neutralisirt die kaustischen Alkalien und löst sich darin auf, die Lösungen werden von Alkohol und von jeder Säure, selbst Kohlensäure, gefällt; nach dem Trocknen ist es gelblich und durchscheinend, quillt im Wasser auf und wird undurchsichtig, erleidet bei anhaltendem Kochen mit Wasser Zersetzung und löst sich theilweise (Mulder, Ann. 47, 309), beim Erhitzen mit Wasser auf 150° im verschlossenen Gefäss vollständig (Wöhler, Ann. 41, 238), wird auch von verdünnter Salpetersäure, Salzsäure und Metaphosphorsäure gelöst, geht mit diesen Säuren, wenn sie concentrirt sind, Verbindungen ein (?), die sich erst beim Auswaschen der überschüssigen Säure in Wasser lösen und durch Alkohol aus der Lösung gefällt werden, bildet mit Schwefelsäure eine unlösliche Verbindung, der mit Wasser alle Säure entzogen werden kann. In gewöhnlicher Phosphorsäure, Essigsäure und

Weinsäure löst sich das coagulirte Albumin, nach dem Trocknen jedoch nur langsam; mit Kohlensäure gesättigtes Wasser löst es ebenfalls, wenn es noch feucht ist.

Das trockne Albumin quillt in concentrirter Schwefelsäure auf und zieht sich auf Zusatz von Wasser dann stark zusammen; nach dem Waschen mit Alkohol enthält es noch Schwefelsäure. Concentrirte Salzsäure löst das Albumin in der Wärme mit blauer oder violetter Farbe; Chlor bringt in der Albuminlösung einen chlorhaltigen Niederschlag hervor.

Das coagulirte Albumin ist mit sehr nahe übereinstimmenden Resultaten von vielen Chemikern analysirt: Mulder (Ann. 24, 256; 28, 73), Scherer (Ann. 40, 36), Dumas und Cahours (Journ. f. prakt. Chem. 28, 415), Rüling (Ann. 58, 309), Verdeil (Ann. 58, 319), Weidenbusch (Ann. 61, 370), v. Baumhauer (Chemische Untersuchungen von Mulder, Heft 3) und Lieberkühn (Jahresber. 1852, 692). — Nach den Untersuchungen des Letztgenannten scheint die Formel des Albumins $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$ und die procentische Zusammensetzung:

$$
\begin{aligned}
C &= 53,6 \\
H &= 6,9 \\
N &= 15,6 \\
S &= 2,0 \\
O &= 21,9 \\
\hline
&\ 100,0
\end{aligned}
$$

zu sein.

Das Eiweiss wurde nach dem Vermischen mit etwas Wasser filtrirt, das Filtrat bei 40° wieder auf das ursprüngliche Volum gebracht, mit concentrirter Kalilauge vermischt, die gallertartige Masse zertheilt, mit kaltem Wasser gewaschen, in heissem Alkohol gelöst, daraus mit Essigsäure oder Phosphorsäure wieder gefällt und nach dem Waschen mit Wasser getrocknet. — Die zuerst mit Kalilauge erhaltene Verbindung zeigt nach dem Waschen mit Wasser, Lösen in Weingeist, Fällen aus dieser Lösung mit Aether und Trocknen bei 130° die Zusammensetzung: $C_{72}H_{110}K_2N_{18}SO_{22} + H_2O$; nach dem Trocknen ist sie in Weingeist unlöslich. Die Lösung in verdünntem Weingeist giebt mit Metallsalzen Niederschläge von der Zusammensetzung:

$$C_{72}H_{111}BaN_{18}SO_{22} + H_2O; \quad C_{72}H_{110}Zn_2N_{18}SO_{22} + H_2O;$$
$$C_{72}H_{110}Cu_2N_{18}SO_{22} + H_2O; \quad C_{72}H_{111}AgN_{18}SO_{22} + H_2O.$$

Das gelöste Albumin wird in thierischen Flüssigkeiten durch Erhitzen derselben nachgewiesen, nachdem man vorher im Falle alkalischer Reaction mit einigen Tropfen Essigsäure, im Falle saurer Reaction mit Ammoniak neutralisirt hat; das Albumin scheidet sich in Flocken ab. — Zur quantitativen Bestimmung wird das Albumin in der klaren, mit Essigsäure schwach angesäuerten Flüssigkeit durch Erhitzen coagulirt, auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser, Weingeist und Aether gewaschen, bei 120° bis 130° bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet, getrocknet, gewogen und dann durch Verbrennen der Aschengehalt bestimmt, der noch in Abzug gebracht werden muss.

Vitellin (Bence Jones, Ann. 40, 67. Dumas und Cahours, Journ. f. prakt. Chem. 28, 431. Gobley, Ann. 60, 275. v. Baumhauer, Chemische Untersuchungen von Mulder, Heft 3). — Es findet sich im löslichen Zustande im Eigelb. Es wird durch Umrühren desselben mit Wasser, und Filtriren der Flüssigkeit nach dem Klären in wässriger Lösung erhalten. Diese trübt sich bei 60°, coagulirt bei 73° bis 76°, wird durch Schwefel-

säure, Salzsäure und Salpetersäure, nicht durch gewöhnliche Phosphorsäure und organische Säuren gefällt, unterscheidet sich aber von einer Albuminlösung dadurch, dass sie mit Blei- und Kupfersalzen keine Niederschläge giebt. — Zur Darstellung des coagulirten Vitellins wird vom Eiweiss befreites Eigelb mit kochendem Weingeist ausgezogen, der Rückstand durch anhaltendes Kochen mit Essigsäure gelöst, durch Zusatz von Ammoniak — so dass die Flüssigkeit noch sauer reagirt — wieder gefällt, ausgewaschen und getrocknet (Baumhauer l. c.). Das Gelbe hart gekochter Eier wird mit kochendem Alkohol und Aether ausgezogen (Noad, Jahresber. 1847 und 1848, 841). — Die Eigenschaften des coagulirten Vitellins stimmen mit denen des coagulirten Albumins überein, es scheint aber weniger Kohlenstoff als dieses zu enthalten; das Mittel der Analysen (mit Ausnahme der von Bence Jones, wegen zu niedrigen Stickstoffgehaltes und Noad's) entspricht der Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} C &= 52,2 \\ H &= 7,2 \\ N &= 15,2 \\ S + O &= 25,4 \\ \hline & \;\; 100,0 \end{aligned}$$

(Noad fand $C = 53,9$; $H = 7,8$; $N = 12,8$; $S = 1,7$).

Nach Lehmann (Lehrbuch der phys. Chem.) ist das Vitellin ein Gemenge von Casein und Albumin.

Globulin (Berzelius, Lehrbuch, 3. Ausg. Bd. 9. Lehmann, Physiolog. Chem. 1, 375). — Es findet sich in der Krystalllinse und man kennt es, wie das Albumin, in zwei Modificationen, der löslichen und unlöslichen. — Eine Globulinlösung gewinnt man durch Zerreiben der Krystalllinse mit Wasser, Verdunsten des Filtrats bei 50°, Waschen des Rückstandes mit verdünntem Weingeist und Wiederlösen in Wasser. — Von dem Albumin, dem es in den meisten Eigenschaften vollkommen gleicht, unterscheidet es sich dadurch, dass seine schwach alkalisch reagirende Lösung sich erst bei 73° trübt, bei 83° milchig wird, bei 93° ein milchiges, schwer zu filtrirendes Coagulum abscheidet und das Filtrat dann eine saure Reaction zeigt; ferner dadurch, dass seine Lösung mit wenig verdünnter Essigsäure versetzt opalisirend wird, bei 50° ein Coagulum abscheidet, auf Zusatz von mehr Essigsäure erst bei 98° und auf Zusatz von viel Essigsäure gar nicht mehr in der Hitze coagulirt; weder Ammoniak noch Essigsäure fällen seine Lösung, es entsteht aber sogleich ein Niederschlag, wenn die mit Essigsäure vermischte Lösung mit Ammoniak, oder die mit Ammoniak versetzte mit Essigsäure neutralisirt wird. Kohlensäure fällt es vollständig in weissen Flocken aus seiner Lösung, beim Durchleiten von Sauerstoff löst sich der Niederschlag wieder. Das coagulirte Globulin ist auch dem coagulirten Albumin sehr ähnlich. Die Zusammensetzung ist nach Mulder (Ann. 33, 361) und Rüling (Ann. 58, 313):

$$\begin{aligned} C &= 54,4 \\ H &= 7,0 \\ N &= 16,2 \\ S &= 1,2 \\ O &= 21,2 \\ \hline & \;\; 100,0 \end{aligned}$$

(Ueber Globulin aus den Blutkörperchen vergl. Hämatokrystallin.)

Paralbumin. — Mit diesem Namen bezeichnet Scherer (Journ. f. prakt. Chem. 54, 402) eine im Hydrops ovarii häufig vorkommende Substanz, die sich vom eigentlichen Albumin in einigen Eigenschaften unterscheidet. Die ursprüngliche Flüssigkeit ist alkalisch, fadenziehend und stark schäumend; beim Kochen nach Zusatz von Wasser entsteht eine schwache Trübung und auf vorsichtigen Zusatz von Essigsäure zur siedenden Flüssigkeit bilden sich geronnene Flocken, die Flüssigkeit wird aber nicht klar und filtrirbar. Alkohol bringt einen reichlichen Niederschlag hervor, der sich in Wasser von 35° nach einigen Stunden vollständig wieder löst.

§. 630. Hämatokrystallin. — In den Blutkörperchen findet sich eine krystallisirbare Proteinsubstanz, die von Funke (Journ. f. prakt. Chem. 56, 193 und 384), Kunde (Henle und Pfeuffer's Zeitschrift 2, 271) und Lehmann (Journ. f. prakt. Chem. 56, 65) beobachtet und namentlich von letzterem (Journ. f. prakt. Chem. 58, 95; 59, 413) genauer untersucht wurde. — Die Krystallisation des Hämatokrystallins tritt dann immer ein, wenn der Inhalt der Blutkörperchen — den man durch Vermischen des Blutes mit Wasser gewinnt — zuerst mit Kohlensäure, dann mit Sauerstoff in Berührung gebracht wird. Zur Erzeugung auf dem Glasplättchen unter dem Mikroskop lässt man den mit Wasser vermischten Blutstropfen einige Zeit mit der Luft in Berührung und haucht ihn dann an, um Kohlensäure zuzuführen.

Um grössere Mengen des Hämatokrystallins hervorzubringen, lässt man das Blut gerinnen, presst den zerschnittenen Blutkuchen auf einem Leinwandfilter aus, wäscht mit so viel Wasser, dass es etwa das Anderthalbfache der ausgepressten Cruorflüssigkeit beträgt, leitet durch das Filtrat eine halbe Stunde Sauerstoff und dann Kohlensäure, worauf die Ausscheidung der Krystalle beginnt; das Licht wirkt besonders günstig auf die Bildung des Hämatokrystallins, während man z. B. aus dem Meerschweinchenblut bei bedecktem Himmel durchschnittlich 4 Proc. Hämatokrystallin erhält, liefert es bei hellem Himmel im zerstreuten Licht circa 5,5 Proc. und im directen Sonnenlicht 7 bis 8 Proc. — Statt anfangs Sauerstoff, kann auch Wasserstoff oder Stickoxydul durch die Flüssigkeit geleitet werden, die Ausbeute an Hämatokrystallin fällt dann aber bei nachherigem Durchleiten der Kohlensäure geringer aus. — Nur das tetraedrische Hämatokrystallin scheidet sich aus der wässrigen Lösung ab, das in anderen Formen krystallisirende erst nach Vermischen derselben mit wenig Weingeist oder Aether. — Das abgeschiedene Hämatokrystallin enthält noch viel morphotische Bestandtheile des Blutes beigemengt, die nur theilweise, nicht vollständig durch Schlämmen mit Wasser oder verdünntem Spiritus zu entfernen sind. Durch Umkrystallisiren grössere Mengen des Hämatokrystallins zu reinigen gelingt ebenfalls nicht; zwar scheiden einige Tropfen der Lösung auf einem flachen Schälchen der freiwilligen Verdunstung überlassen wieder Krystalle und sogar noch grössere, als die direct gewonnenen ab, grössere Mengen der Lösung zersetzen sich jedoch jedesmal, die Verdunstung mag bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oder im Vacuum geschehen; es entwickelt sich dabei Kohlensäure, aber auch bei Behandlung der durch Verdunstung concentrirten Lösung mit Kohlensäure erscheinen die Krystalle nicht wieder und ebenso wenig, wenn derselben Weingeist oder Aether zugesetzt wird.

Das Hämatokrystallin aus dem Blute verschiedener Thiere dargestellt besitzt verschiedene Krystallform und verschiedene Löslichkeit, woraus folgt, dass unter diesem Namen noch mehrere Verbindungen zusammengefasst werden.

1. Das tetraedrische ist aus dem Blute des Meerschweinchens, der Ratte und der Maus erhalten; es ist bald dunkler, bald heller roth, selten fast farblos, färbt sich beim Aufbewahren unter Wasser in der Regel violett, löst sich in 600 Th. Wasser mit Pfirsichblüthfarbe, nicht in Weingeist und Aether und tritt an diese etwa 2 Proc. ab. Nach der Behandlung mit Alkohol ist es in Wasser unlöslich geworden, ebenso beim Erhitzen auf 100°, in verdünnter Essigsäure quillt es dann auf und nimmt beim Auswaschen oder der Neutralisation mit einem Alkali wieder sein früheres Volum an. Im feuchten Zustande oder unter Wasser oder in Lösung zersetzt es sich und besonders rasch, wenn noch morphotische Bestandtheile beigemengt sind; die reinen Krystalle halten sich dagegen oft acht Tage lang unter Wasser und bei Luftabschluss noch länger; bei der Zersetzung färbt es sich dunkler und die Krystalle verwandeln sich allmälig in eine gallertartige, klebrige Masse. — Die wässrige Lösung wird bei 62° opalisirend, gerinnt bei 63°,5, wird von Aether nicht verändert, auf Zusatz von absolutem Alkohol opalisirend, von Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure nicht gefällt, die Farbe geht aber in Braungelb über, giebt mit Salpetersäure einen weissen Niederschlag, verändert die Farbe auf Zusatz von Alkalien in Gelb, ohne dass ein Niederschlag entsteht, und wird durch Chlorgas unter Abscheidung weisser Flocken entfärbt. Von den Metallsalzen bewirkt basisch essigsaures Blei eine Opalescenz, auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag, salpetersaures Silber kaum eine Opalescenz, Sublimat im Ueberschuss zugesetzt eine weisse Fällung, Kupfervitriol nach einiger Zeit einen grünlichen Niederschlag, salpetersaures Quecksilber(oxydul) und chromsaures Kalium starke weisse Niederschläge. — Die Krystalle werden von concentrirter Salpetersäure in der Kälte fast schwarz gefärbt und lösen sich beim Erwärmen mit gelber Farbe; lösen sich in Essigsäure ziemlich leicht mit gelber Farbe und Ferrocyankalium bringt in der Lösung einen Niederschlag hervor; werden von concentrirter Kalilauge nicht, von Ammoniak mit Pfirsichblüthfarbe gelöst, durch Essigsäure wieder aus der Lösung gefällt. Sie fangen bei 160° bis 170° an sich zu zersetzen, entwickeln in geringem Grade den Geruch nach verbrennendem Horn, blähen sich stark auf und verbrennen mit stark leuchtender Flamme, als ob Fett verbrannt würde. Das tetraedrische Hämatokrystallin enthält bis gegen 20 Proc. Krystallwasser, welches sich aber nicht genau bestimmen lässt, weil es an der Luft leicht verwittert. Beim Verbrennen hinterlässt es variirende Mengen Asche — bis zu 1 Proc. —, welche von den beigemengten veränderlichen Mengen Blutfarbstoff herrührt und neben Phosphaten zuweilen 45 Proc. Eisenoxyd enthält.

2. Das hexagonale bildet grosse, sechsseitige Tafeln und findet sich im Blute der Eichhörnchen.

3. Das rhomboedrische ist aus dem Hamsterblute dargestellt.

4. Das prismatische findet sich im Blute der Pferde, Hunde, Igel, Fische und kommt überhaupt am häufigsten vor; wahrscheinlich hat man hier zwei nicht krystallographisch auf einander zurückführ-

bare Formen zusammengeworfen. — Mit dem prismatischen Hämatokrystallin aus Hundeblut sind noch mehrere Versuche angestellt: die Zusammensetzung (des noch mit 9 bis 16 Proc. in Wasser unlöslichen morphotischen Bestandtheilen gemengten Hämatokrystallins) ist nach Abzug der Asche im Mittel:

$$
\begin{array}{rcl}
C & = & 55{,}3 \\
H & = & 7{,}1 \\
N & = & 17{,}3 \\
S + O & = & 20{,}3 \\
\hline
 & & 100{,}0
\end{array}
$$

Nach dem Coaguliren und Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether enthält es etwa 0,23 Proc. Schwefel (das Hämatokrystallin aus Meerschweinchenblut 0,45 Proc. Schwefel) und hinterlässt 0,85 Proc. Asche, welche 91 bis 95,5 Proc. Eisenoxyd enthält. Die Asche aus den Krystallen besteht aus 63,8 Eisenoxyd, 19,8 Phosphorsäure, 5,9 Kalk, 0,9 Magnesia, 5,2 Chlorkalium und 3,4 Gyps. Die Menge der mit Aether, Alkohol und darauf mit Wasser dargestellten Extracte, welche schon Zersetzungsproducte des Hämatokrystallins enthalten, beträgt:

	für Hundeblut:	für Meerschweinchenblut:
Extract durch Aether und absoluten Alkohol	1,2	0,7
„ „ Weingeist von 73 Proc.	0,6	1,2
„ „ Wasser....................	0,3	0,5
Ungelöstes..............................	97,5	97,0

Das prismatische Hämatokrystallin löst sich in etwa 190 Th. (94 Th.?) Wasser, die Löslichkeit lässt sich jedoch schwierig bestimmen, weil es theils schon beim Liegen an der Luft, theils bei längerer Berührung mit Wasser eine Veränderung erleidet. Die Farbe der Lösung ist granatroth und sie fängt bei 64° bis 65° an zu gerinnen. Kohlensäure macht die Lösung durch Abscheidung mikroskopischer Flocken trüber, beim Durchleiten von Sauerstoff wird sie wieder klar; Stickoxydul und Kohlenoxyd färben sie dunkler und trüben sie, Sauerstoff macht sie nicht wieder klar. Beim Kochen der Lösung scheiden sich etwa 98 Proc. der angewandten Krystalle im coagulirten Zustande ab, die vom Coagulum filtrirte Flüssigkeit reagirt sauer, enthält saure phosphorsaure Alkalisalze und eine eigenthümliche organische Säure. Schwefelsäure und Salzsäure, welche die Lösung des tetraedrischen Hämatokrystallins nicht fällen, bringen in der (nicht verdünnten) des prismatischen einen Niederschlag hervor.

Gleich dem Albumin wird die mit Essigsäure angesäuerte Hämatokrystallinlösung durch ein neutrales Alkalisalz, oder auch eine mit einem Alkalisalz vermischte Lösung durch Essigsäure gefällt; durch Lösen des Niederschlages in Wasser, Fällen mit Kochsalz, Salmiak u. s. w. und mehrmalige Wiederholung dieser Operation erhält man den Niederschlag vollkommen frei von Säure: Er ist dann amorph, zimmtfarben, quillt in Wasser auf und löst sich leicht darin, nach dem Trocknen oder Liegen an der Luft jedoch nur schwierig; die Lösung trübt sich nicht beim Kochen oder auf Zusatz von Alkohol, giebt mit

Salpetersäure und Schwefelsäure, aber nicht mit Salzsäure Niederschläge, wird gefällt von Ferrocyankalium, basisch essigsaurem Blei, salpetersaurem Silber, salpetersaurem Quecksilber(oxydul) und Sublimat, nicht gefällt von Bittersalz, Alaun, Kupfervitriol, Eisenchlorid, Zinnchlorür und essigsaurem Blei. Diese Reactionen zeigen die Verschiedenheit der Substanz vom Hämatokrystallin und geringe Einwirkungen metamorphosiren sie noch weiter: Wird nämlich die schwach saure Lösung desselben mit einem Alkali neutralisirt, so entsteht ein leicht filtrirbarer Niederschlag, der sich in Wasser leicht löst, beim Kochen der Lösung in bräunlichen Flocken wieder abscheidet und sich noch durch andere Reactionen von der ersten Substanz unterscheidet.

Obgleich das Hämatokrystallin noch nicht farblos erhalten ist, so kann man doch wohl annehmen, dass die vom Blutfarbstoff vollkommen befreiten Krystalle nicht gefärbt sein werden. Es ist wohl keinem Zweifel unterworfen, dass die früher Globulin genannte Proteinsubstanz der Blutkörperchen dieses Hämatokrystallin ist. Dieselbe Substanz glaubte man in der Krystalllinse des Auges zu finden, welche aber nach Lehmann's Untersuchungen in ihrem Verhalten wesentlich von dem Hämatokrystallin abweicht und auch nicht wie dieses krystallisirt gewonnen werden kann.

§. 631. Casein. — Es ist mit Sicherheit nur in der Milch nachgewiesen, in anderen Flüssigkeiten, in welchen es ebenfalls vorkommen sollte, ist wahrscheinlich nur Kalium- oder Natriumalbuminat enthalten, welches sich dem Casein so ähnlich verhält, dass eine sichere Unterscheidung beider bis jetzt unmöglich ist. — Abgerahmte Milch wird mit verdünnter Schwefelsäure (oder Salzsäure oder Essigsäure) coagulirt, der abgepresste Niederschlag in Sodalösung gelöst, die beim Stehen der Lösung sich an der Oberfläche abscheidende Fettschicht abgehoben, die Flüssigkeit wieder mit Säuren gefällt und der Niederschlag nochmals auf gleiche Weise behandelt; zuletzt wird durch Waschen mit Alkohol und Aether der Rest des Fettes und durch Waschen mit Wasser alle Säure entfernt (Rochleder, Ann. 45, 252). — Die Lösung des Caseins in Sodalösung wird mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit Wasser, dem 2 bis 3 Proc. Salzsäure zugesetzt sind, ausgewaschen, dann mit reinem Wasser angerührt, in welchem es sich besonders bei 40° auflöst, und aus dieser Lösung — welche eine Verbindung des Caseins mit Salzsäure enthalten soll — durch vorsichtige Neutralisation mit einem Alkali wieder abgeschieden (Bopp, Ann. 69, 16).

Das so dargestellte Casein löst sich nur wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser, nicht in Alkohol, röthet Lackmus, bildet mit kohlensaurem oder phosphorsaurem Natrium nicht alkalisch reagirende Lösungen und ebenso mit Salpeter, Salmiak und anderen Alkalisalzen; die Lösungen gerinnen nicht beim Kochen, sondern bilden beim Abdampfen wie die Milch an der Oberfläche eine Haut. Verdünnte Mineralsäuren und Essigsäure lösen es, concentrirte fällen es aus der Lösung und beim Abdampfen erscheint an der Oberfläche der Lösung in verdünnten Säuren ebenfalls eine Haut. Aus der Lösung des Caseins in Alkalien oder Säuren wird es durch Neutralisiren wieder abgeschieden. Der durch concentrirte Salzsäure in einer Caseinlösung erzeugte Niederschlag enthält Salzsäure, er quillt in reinem Wasser

oder Alkohol erst auf und löst sich dann und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether abgeschieden. Die mit etwas Kali vermischte Lösung des Caseins in Salpeterlösung giebt beim Neutralisiren mit einer Säure einen beim Umschütteln wieder verschwindenden Niederschlag, beim Kochen scheidet sich ein dichtes Coagulum ab.

Ozonisirte Luft wirkt auf Caseinlösung energisch ein, nach einiger Zeit bringt Essigsäure in derselben keine Fällung mehr hervor, Salpetersäure erzeugt jedoch einen Niederschlag und beim Kochen gerinnt sie wie eine Albuminlösung; bei längerer Einwirkung des Ozons wird aber auch diese wie Albumin sich verhaltende Substanz zerstört und beim Verdunsten bleibt ein dem aus Albuminlösung erhaltenen vollkommen ähnlicher Rückstand (Gorup-Besanez, Ann. 110, 100).

Die Milch giebt auf Zusatz einer Säure — Mineralsäure, Essigsäure, Milchsäure — einen Niederschlag von Casein, das noch Basen enthält. Es ist nach dem Trocknen eine bernsteingelbe, auf Lackmus nicht reagirende Masse, löst sich in Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit, die beim Abdampfen an der Oberfläche eine Haut bildet, löst sich auch in kaltem Alkohol in geringer Menge, mehr in kochendem und setzt sich beim Erkalten der heissen Lösung zum Theil wieder ab; wird die concentrirte wässrige Lösung mit starkem Alkohol vermischt, so entsteht ein in Wasser fast nicht löslicher Niederschlag. Säuren bringen in der wässrigen Caseinlösung einen Niederschlag hervor, der, wenn die Fällung mit einer Mineralsäure geschah, eine Verbindung derselben mit Casein ist und sich in Alkohol löst. Essigsäure im Ueberschuss zugefügt, löst den zuerst entstandenen Niederschlag wieder auf und Ferrocyankalium fällt die essigsaure Lösung. — Alkalien lösen das Casein und eine trübe Lösung desselben klärt sich auf Zusatz eines Alkalis; alkalische Erden lösen sich in einer Caseinlösung und bilden im Ueberschuss zugesetzt unlösliche Verbindungen; nach dem Vermischen mit Chlorcalcium, Bittersalz, Gyps u. s. w. entsteht in einer Caseinlösung beim Erhitzen ein Niederschlag. Die Salze der schweren Metalle fällen die Caseinlösung.

Das Casein wird nicht wie das Albumin beim Erhitzen seiner Lösung in eine unlösliche Modification verwandelt. Die Haut, welche sich beim Abdampfen der Lösung oder der Milch an der Oberfläche bildet, entsteht nur bei Sauerstoffzutritt, nicht in einer Kohlensäureatmosphäre (Scherer, Ann. 40, 36). Nach Hoppe (Jahresber. 1859, 628) auch in einer Kohlensäureatmosphäre.

Beim längeren Stehen der Milch in hermetisch verschlossenen Gefässen scheidet sich das Casein als Coagulum aus, verschwindet allmälig wieder und die jetzt von Milchsäure saure Milch bildet beim Abdampfen keine Haut an der Oberfläche, scheidet aber nach der Neutralisation mit einem Alkali beim Erhitzen eine dem coagulirten Albumin gleichende Substanz ab; vielleicht hat Umwandlung des Caseins in Albumin stattgefunden (Sullivan, Jahresber. 1859, 554).

Das Casein coagulirt, wenn seine Lösung mit einem Stückchen der ausgewaschenen Schleimhaut des Kälberlabmagens bei 50° bis 60°

digerirt wird. Die Fällung geschieht in kurzer Zeit in Milch, in etwas längerer Zeit in alkalisch gemachter Milch, ohne dass die alkalische Reaction derselben verschwindet; die Coagulation kann also nicht dadurch bewirkt werden, wie einige Chemiker annehmen, dass von dem Lab zuerst der Milchzucker in Milchsäure verwandelt wird und diese dann das eigentliche Fällungsmittel ist. — Das durch Kälberlab gefällte Casein scheidet aus seiner Lösung in kohlensaurem Natrium an der Oberfläche Fett ab und kann durch Fällen der unterstehenden Flüssigkeit mit einer Säure, so dass aber das Alkali nicht vollständig neutralisirt wird, und Ausziehen des Niederschlages mit Alkohol und Aether von demselben vollständig befreit werden, enthält aber noch feuerbeständige Stoffe. Es ist unlöslich in Alkohol, schwillt im Wasser auf ohne sich zu lösen, geht mit den Säuren und Alkalien Verbindungen ein, ohne die Reaction der letzteren vollständig aufzuheben, und löst sich leicht in den Alkalien, wird beim Erhitzen weich, schmilzt dann und verkohlt endlich.

Das Casein ist mit ziemlich übereinstimmenden Resultaten von mehreren Chemikern analysirt: Mulder (Journ. f. prakt. Chem. 17, 53), Scherer (Ann. 40, 40), Dumas und Cahours (Journ. f. prakt. Chem. 28, 421), Rochleder (Ann. 45, 260), Rüling (Ann. 58, 307), Völcker (Journ. f. prakt. Chem. 71, 118). Der Schwefelgehalt beträgt etwa 1 Proc., die übrigen Elemente kommen darin in folgendem Procentgehalt vor:

Θ =	53,5	—	54,0
H =	7,1	—	7,2
N =	15,7	—	15,8
$\Theta + S$ =	23,6	—	23,0
	100,0	—	100,0

Die beim Abdampfen der Milch sich bildende Haut soll reicher an Kohlenstoff und ärmer an Sauerstoff sein (Scherer).

Zur Nachweisung des Caseins in Flüssigkeiten digerirt man sie nach Zusatz von wenig Soda bei 50° bis 55° mit einer Flüssigkeit, die durch 48stündige Maceration der ausgewaschenen Haut des Kälberlabmagens mit Wasser erhalten ist. — Oder man kocht die Flüssigkeit in einem hohen Gefässe in einem Kohlensäurestrome mit Salmiak, wodurch etwa vorhandenes Albumin gefällt wird, vermischt die filtrirte Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Chlorcalcium oder schwefelsaurem Magnesium und kocht sie nach nochmaliger Filtration; ein jetzt entstehender Niederschlag zeigt das Casein an.

§. 632. Blutfibrin. — In dem Blute, so lange es sich noch in den Adern befindet, ist diese Substanz in Lösung, coagulirt aber und bewirkt dadurch das Gerinnen des Blutes, sobald es aus dem Organismus entfernt wird. Aus diesem Grunde lässt es sich auch nicht in der löslichen Form, in welcher es im Blute vorkommt, untersuchen und auch im coagulirten Zustande schwierig rein erhalten, weil es beim Gerinnen die Blutkörperchen einschliesst. Nach Müller (Pogg. Ann. 25, 540) gelingt es in einem grosse Blutkörperchen enthaltenden Blute, z. B. dem Froschblute, durch Zusatz eines gleichen Volums verdünnter Zuckerlösung (1 Th. Zucker auf 200 Th. Wasser) diese so rasch abzuscheiden, dass beim Filtriren eine klare, wasserhelle Flüssig-

keit durchgeht, die erst nach einigen Minuten das Fibrin abscheidet. Einige Salze verhindern das Gerinnen des Blutes vollständig, wenn man es auf die gepulverten Salze fliessen lässt und damit umrührt, dahin gehören die kohlensauren Alkalien, Chloralkalien, Salpeter, Jodkalium, Kupfervitriol, Bleizucker, Brechweinstein und andere; die schwefelsauren und neutralen weinsauren Alkalien und Borax verhindern die Gerinnung nur, wenn sie in sehr concentrirter Lösung angewandt werden. — Man kann diese Eigenschaften zur Darstellung des coagulirten Fibrins benutzen: Das Blut lässt man aus der Ader auf etwa ein Zwölftel seines Gewichts gepulvertes und befeuchtetes Glaubersalz fliessen, rührt um, bringt auf ein mit Glaubersalzlösung befeuchtetes Filter und filtrirt die abgelaufene Flüssigkeit nach Zusatz des gleichen Volums Wasser noch einmal, wenn sie noch Blutkügelchen enthalten sollte; es wird darauf so viel Wasser zugesetzt, bis das Fibrin coagulirt, welches noch mit Wasser, Weingeist und Aether gewaschen wird. — Aus dem Blutkuchen erhält man es mit den Hüllen der Blutkörperchen gemengt, wenn er zerschnitten, anhaltend mit kaltem Wasser und nach dem Trocknen mit Aether ausgezogen wird. — Etwas reiner, aber auch nicht ganz frei von den Hüllen der Blutkörperchen wird das Fibrin beim Quirlen des frisch gelassenen Blutes; es legt sich dann fest an den Quirl an, kann herausgenommen und mit Wasser, Weingeist und Aether gewaschen werden.

Das geronnene noch feuchte Fibrin ist eine weisse, aus elastischen, verfilzten Fäden bestehende Masse, wird beim Trocknen gelblich, spröde und beim Zerreiben stark elektrisch; löst sich nicht in Wasser, Weingeist und Aether, zieht aber aus der Luft Wasser an und quillt wieder auf. Das noch feuchte Fibrin entwickelt aus dem Wasserstoffsuperoxyd sogleich Sauerstoff, büsst jedoch diese Eigenschaft beim Kochen und Behandeln mit Weingeist ein. In einer Sauerstoffatmosphäre nimmt das feuchte Fibrin das Gas auf und giebt Kohlensäure ab; nach einige Minuten dauerndem Kochen hat es die Eigenschaft Kohlensäure zu bilden verloren (Scherer, Ann. 40, 13). Ozonisirte Luft verliert beim Schütteln mit Fibrin und Wasser nicht den Geruch und die übrigen Reactionen auf Ozon (Gorup-Besanez, Ann. 110, 101). — Wird das Blutfibrin mit Wasser übergossen in einem verschlossenen Gefässe an einem warmen Orte stehen gelassen, so tritt Fäulniss ein und unter Entwickelung von Wasserstoff und eines unangenehmen Geruchs bildet sich eine Lösung, die beim Erhitzen gerinnt und ein dem Albumin in Eigenschaften und Zusammensetzung gleichendes Product abscheidet (Liebig, Ann. 73, 127).

Beim Erhitzen mit Wasser im verschlossenen Gefäss über 100° entsteht eine Lösung, die mit Weingeist keinen, mit Säuren dagegen einen Niederschlag giebt und beim Verdunsten eine dem Gummi gleichende Masse hinterlässt (Vogel, Ann. 30, 31. Wöhler, Ann. 41, 238). Bei anhaltendem Kochen mit Wasser bei Luftzutritt löst sich ein Theil auf (Mulder, Ann. 47, 309). Das Blutfibrin quillt in Wasser, welches ein Tausendstel Salzsäure enthält, bedeutend auf ohne sich zu lösen (Liebig).

In der Wärme lösen Salpetersäure, Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure das Fibrin, in Essigsäure quillt es nur auf und löst sich dann auch nicht auf Zusatz von Wasser. — Kalilauge löst das Fibrin leicht, Ammoniak schwieriger und auch mit Kalk und Baryt bildet es

in Wasser lösliche Verbindungen; die mit Essigsäure gerade bis zur Entstehung eines Niederschlages vermischte kalische Lösung giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge.

In den Lösungen der salpetersauren, schwefelsauren, phosphorsauren, kohlensauren und essigsauren Salze der Alkalien, sowie in den Lösungen ihrer Chlor-, Brom- und Jodverbindungen löst sich das Blutfibrin häufig bei längerer Digestion auf; die Beobachtungen der verschiedenen Chemiker (Denis, Scherer, Lehmann) hierüber machen es wahrscheinlich, dass das Blutfibrin nicht immer dieselben Eigenschaften besitzt; so gelang es z. B. Lehmann, das Fibrin aus dem Blut der Menschen und Schweine in Salpeterlösung aufzulösen, dagegen nicht bei dem Fibrin des Rindsblutes. Die Lösung des Fibrins in Salpeterlösung verhält sich wie eine Albuminlösung, sie gerinnt beim Erhitzen und giebt mit Weingeist, Sublimat, Bleizucker u. s. w. Niederschläge.

Chlor fällt aus der ammoniakalischen Lösung des Fibrins weisse, chlorhaltige Flocken, die bei sehr langem Durchleiten von Chlor in sogenanntes Proteinchlorid übergehen.

Die Elementarzusammensetzung des Blutfibrins ist von mehreren Chemikern (Mulder, Ann. 28, 73; Vogel, Ann. 30, 30; Scherer l. c.; Schlossberger, Ann. 58, 95; Rüling, Ann. 58, 311; Dumas und Cahours, Journ. f. prakt. Chem. 28, 405) ermittelt, doch können die Analysen nur annähernd richtige Zahlen gegeben haben, weil das Fibrin fast immer mit Hüllen der Blutkörperchen gemengt ist: Es enthält wenig Schwefel (1,2 bis 1,3 Proc.) und Phosphor (0,3 Proc.), der Stickstoffgehalt ist von den Meisten zu 15,5 bis 15,7 Proc., von Cahours und Dumas zu 16,5 bis 16,8 Proc. gefunden; die von diesen Chemikern gefundene procentische Zusammensetzung ist für Fibrin aus dem Blut verschiedener Thiere fast immer dieselbe, nämlich im Mitttel:

$$\begin{aligned} \text{C} &= 52{,}7 \\ \text{H} &= \ \ 6{,}9 \\ \text{N} &= 16{,}6 \\ \text{O} + \text{S} &= 23{,}8 \\ \hline & \ \ 100{,}0 \end{aligned}$$

während andere den Kohlenstoffgehalt zuweilen höher (bis zu 53,8 Proc.) erhielten.

§. 633. Fleischfibrin, Syntonin. — Es ist verschieden vom Blutfibrin, wie Liebig (Ann. 73, 125) zuerst zeigte, und scheint auch nicht bei allen Thieren dieselben Eigenschaften zu besitzen. — Die Fleischfaser löst sich in Wasser, welchem ein Tausendstel Salzsäure zugesetzt ist, sogleich und fast vollständig auf, wenn sie vom Ochsen oder Huhn, nur unvollständig, wenn sie vom Hammel oder Kalbe stammt. Die filtrirte Lösung gerinnt bei der Neutralisation zu einem dicken, gallertartigen Brei, der sich in überschüssigen Alkalien leicht löst; Kochsalz und andere Salze bewirken ein Gerinnsel, das sich in vielem Wasser löst. Der durch Alkalien in der salzsauren Lösung hervorgebrachte Niederschlag löst sich in Kalkwasser und die Lösung gerinnt beim Sieden, wie eine Eiweisslösung; ist der Niederschlag

aber vorher mit Wasser gekocht, so ist er unlöslich in Kalkwasser geworden. — Die Zusammensetzung dieses Fleischfibrins ist €= 54,0; H = 7,2; N = 16,0; S = 1,1; Asche = 1,4; Θ = 20,3.

v. Baumhauer (Journ. f. prakt. Chem. 44, 506) stellte das Fleischfibrin aus Fischfleisch dar, das er mit Wasser durchknetete, dann durch ein Sieb rieb, auf welchem viele Häute zurückblieben, mit Wasser auf 80° bis 90° erhitzte und das zusammenschrumpfende Fibrin mit kochendem Wasser auswusch; es wurde darauf mit concentrirter Essigsäure behandelt, in welcher es zu einer Gallerte aufschwoll und auf Zusatz von kaltem Wasser dann wieder zusammenschrumpfte. — Dieses Fibrin löst sich in warmer Essigsäure, wird daraus durch Mineralsäuren, Ferrocyankalium, Ammoniak und Kalilauge gefällt, — letztere im Ueberschuss zugesetzt löst den Niederschlag wieder auf —, wird nicht gefällt durch Weingeist; Chlor erzeugt in der essigsauren Lösung einen in Ammoniak löslichen Niederschlag. — Das mit Essigsäure und Wasser, darauf mit Alkohol und Aether behandelte Fibrin des Fischfleisches besass nach dem Trocknen bei 120° im Mittel die Zusammensetzung € = 53,4; H = 7,1; N = 15,3; S = 0,8 bis 1,2; Asche = 0,4 bis 1,0.

§. 634. **Hornsubstanz.** — Sie findet sich sehr verbreitet im Organismus: das Horn der Wiederkäuer, die Haare, Nägel, Hufe, Klauen, das Fischbein, die Federn und das Epithelium — die Bedeckung der inneren Höhlungen des thierischen Körpers und die Oberhaut — bestehen daraus. — Die Hornsubstanz wird ziemlich rein erhalten durch Ausziehen des fein vertheilten Horns, der Nägel, der Haare u. s. w. mit Wasser, Weingeist und Aether. — Sie wird bei anhaltender Behandlung mit kaltem oder warmem Wasser aufgeweicht; beim Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren über 100° in grösserer Menge gelöst; Kali- und Natronlauge lösen sie leicht, entwickeln beim Erhitzen Ammoniak und Säuren bringen in der Lösung unter Entbindung von Schwefelwasserstoff einen weissen Niederschlag hervor. In concentrirter Essigsäure quillt sie nur auf ohne sich zu lösen; in kalter concentrirter Schwefelsäure quillt sie ebenfalls auf, löst sich aber beim Erwärmen; beim Kochen mit Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure entsteht eine Lösung, die von Ferrocyankalium nicht gefällt wird; Salpetersäure färbt zuerst die Hornsubstanz gelb und löst sie bei anhaltendem Kochen mit gleicher Farbe, unter Bildung von Xanthoproteinsäure und zuletzt von Oxalsäure.

Chlor zu in warmem Wasser vertheilter Hornsubstanz geleitet verändert die Form derselben nicht, verwandelt sie aber in eine nach dem Trocknen rauh anzufühlende Substanz, die sich in Ammoniak vollständig unter Stickgasentwickelung löst (sogenanntes Proteinchlorid). Beim Erhitzen schmilzt die Hornsubstanz und brennt mit leuchtender Flamme unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs. — Sie liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat oder Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Tyrosin (5 Proc.) und Leucin.

Von der Hornsubstanz in der verschiedenartigsten Form sind zahlreiche Analysen ausgeführt von Scherer (Ann. 40, 55), van Laer (Ann. 45, 147), Hinterberger (Ann. 71, 70), Mulder (Chemische Unter-

suchungen, übersetzt von Voelcker, Heft 2), v. Gorup-Besanez (Ann. 61, 49) und v. Bibra (Ann. 96, 289). Sie zeichnet sich durch einen bedeutenden Schwefelgehalt aus: Haare enthalten in der Regel 3 bis 5 Proc., selten weniger, Ochsenhorn durchschnittlich 3 Proc., Nägel der Menschen etwa 2,5 Proc., die Klauen der Thiere häufig weniger, die abgeworfene Haut der Schlangen etwa 0,8 Proc. Ferner hinterlässt die Hornsubstanz beim Verbrennen noch 1 bis 2 Proc. Asche, welche häufig sehr reich an Kieselsäure ist, namentlich ist dieses bei den Federn der Fall (Henneberg, Ann. 61, 255. Gorup-Besanez, Ann. 66, 321), die bis zu 2,5 Proc. (65 Proc. der Asche) enthalten können. — Wegen des wechselnden Gehaltes der Hornsubstanz an Schwefel und Asche und weil sie sehr schwierig vollkommen zu reinigen ist, haben die Analysen Resultate gegeben, die ziemlich von einander abweichen. Die meisten Analysen entsprechen der procentischen Zusammensetzung:

C =	50,5
H =	6,8
N =	16,8
$\mathrm{O} + \mathrm{S}$ =	25,9
	100,0

Der Kohlenstoff steigt bei einigen auf 52 Proc., der Stickstoff bis auf 17,9 Proc.

§. 635. **Fibroin.** — Dieser Bestandtheil der Seide bleibt nach Mulder (Ann. 24, 260) zurück, wenn dieselbe durch mehrtägiges Kochen mit Wasser, Kochen mit concentrirter Essigsäure und Behandeln mit Wasser, Weingeist und Aether von Leim, Albumin und Fetten befreit ist; es findet sich auch in den Herbstfäden. Städeler (Ann. 111, 12) erhielt etwa 42 bis 60 Proc. Fibroin, als er Rohseide 18 Stunden mit kalter fünfprocentiger Kalilauge in Berührung liess und sie dann mit verdünnter Salzsäure (1 Th. rauchende Säure auf 20 Th. Wasser) behandelte. Unter dem Mikroskop zeigt dieses Fibroin noch die Form der Seide, hat aber die Zähigkeit verloren und lässt sich leicht pulvern. Es verbreitet beim Erhitzen den Geruch nach verbrennendem Horn, löst sich in kalter Kalilauge sehr wenig, beim Kochen leicht und die Lösung giebt auf Zusatz von Säure und selbst von Wasser einen fadenförmigen Niederschlag. Beim Kochen mit Essigsäure wird etwas gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es schon in der Kälte; beim Kochen mit verdünnter Säure entstehen Tyrosin (5 Proc.) und Leucin; concentrirte Salzsäure und Salpetersäure lösen es ebenfalls.

Die Seide (und das Gespinnst anderer Raupen) quillt in einer Lösung des Kupferoxydhydrats (Schweizer, Centralbl. 1858, 49. Vergl. S. 592) und des Nickeloxydulhydrats (Schlossberger, Ann. 107, 21) in Ammoniak bedeutend auf und löst sich dann vollständig in dem ersten Reagens mit blauer, in dem letzten mit braungelber Farbe; die Lösung in Nickeloxydulammoniak wird nicht von den Alkalisalzen, Gummi- und Zuckerlösung gefällt, von Salmiak blauviolett gefärbt, von den Säuren gefällt (Cellulose bleibt in Nickeloxydulammoniak unverändert). Nach

dem Uebergiessen der Seide mit Natronlauge entsteht auf Zusatz eines Kupfersalzes eine klare Lösung, die, wenn letzteres im Ueberschuss, blau, wenn ersteres, violett, carmoisinroth oder blutroth ist (Vogel und Reischauer, Jahresber. 1860, 566). — Die Zusammensetzung des Fibroins ist: C = 48,5; H = 6,5; N = 17,3; O (+ S?) = 27,7.

§. 636. Spongin. — Der organische Bestandtheil der Badeschwämme, der zuerst von Posselt (Ann. 45, 192), dann von Croockewit (Ann. 48, 43; der es für identisch mit dem Fibroin hielt), Schlossberger (Ann. 108, 62) und Städeler (Ann. 111, 16) untersucht wurde.

Das Schwammgewebe besteht aus einem Maschennetz von runden, solid erscheinenden Fäden, die an den jüngeren Theilen von einer zartflockigen, gleichsam verfilzten Materie überzogen sind, welche wesentlich den festen Zusammenhang des Schwammes bewirkt; verdünnte Salzsäure lässt diesen Ueberzug unverändert, verdünnte Natronlauge löst ihn auf. — Zur Darstellung des Spongins wird der Badeschwamm zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann 20 bis 30 Stunden mit Natronlauge behandelt; die Form des Schwammes wird nicht wesentlich verändert, unter dem Mikroskop erscheinen die Fäden meist glatt und rund und auf Zusatz eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure tritt plötzlich in allen Fäden eine dicht gewundene Verdickungsschicht auf; ebenso verhalten sie sich beim Befeuchten mit Kupferoxydammoniak oder beim Kochen mit Wasser, bei welcher Operation sie in eine nach dem Trocknen braune, zerreibliche Substanz verwandelt werden. — Der nur mit Salzsäure behandelte Badeschwamm schrumpft bei zwanzig- bis dreissigstündigem Liegen in Kupferoxyd-Ammoniak bedeutend zusammen, wird leicht zerreiblich und unter dem Mikroskop zeigen sich die Fäden aussen stark angegriffen. Gegen Natronlauge und ein Kupfersalz findet dasselbe Verhalten wie beim Fibroin Statt. Das Spongin löst sich kaum in kalter, leicht in kochender Kalilauge, in erwärmter concentrirter Schwefelsäure mit bräunlicher Färbung, in Salpetersäure und Salzsäure beim Kochen ohne Farbe und liefert beim Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure Leucin und Glycin, aber kein Tyrosin.

Die Zusammensetzung des Spongins (durch Behandeln des Schwammes mit Weingeist und Aether erhalten) ist nach Croockewit: C = 46,5; H = 6,3; O (+ S + P + J?) = 31,1.

§. 637. Schleim. — Das Absonderungsproduct der Schleimhäute wird so genannt, wahrscheinlich ist dieses aber nicht immer derselbe Körper.

Gallenblasenschleim. — Berzelius (Ann. 43, 6 und 59) nimmt an, dass derselbe (wie das Albumin) im coagulirten und nicht coagulirten Zustande existirt. — Wird der Inhalt der Gallenblase auf Leinwand gegossen, so bleibt ein Theil des Schleimes darauf zurück, ein anderer Theil fliesst in der Galle gelöst hindurch. Man lässt die Galle langsam aus der Gallenblase ausfliessen, bringt den letzten gelatinösen Theil in ein Glas, welches Alkohol von 50 Proc. enthält, schüttelt damit, bringt auf ein Filter, wäscht den Rückstand mit Aether und dann wieder mit schwachem Alkohol. — Der so

dargestellte Schleim ist im feuchten Zustande eine grauliche undurchsichtige Masse, unlöslich in Wasser, wird aber darin durchsichtig, löst sich in 200° warmem Wasser, ist nach dem Trocknen bei 100° dunkel olivengrün und besitzt die Zusammensetzung: Є = 51,9; H = 7,8; N = 14,4; Ꝋ + Ꞩ = 25,9 (Kemp, Ann. 43, 115). — Der in der Galle gelöste Schleim wird durch Essigsäure oder Weingeist gelb oder weiss gefällt, löst sich in verdünnter Kalilauge und wird durch Säuren wieder gelatinös abgeschieden.

Von Scherer (Ann. 57, 196) wurde ein Schleim untersucht, der sich in einem Sacke zwischen Trachea und Oseophagus gebildet hatte. Er war dickflüssig, zähe, stark fadenziehend, schmutzig gelb und liess unter dem Mikroskope zahlreiche Epithelien erkennen. In Wasser war er langsam zu einer filtrirbaren Flüssigkeit löslich, die beim Erhitzen nicht coagulirte, im Gegentheil dünnflüssiger wurde. Alkohol fällte aus der Lösung ein fasriges Coagulum, das sich in Wasser leicht wieder löste; Essigsäure bewirkte einen flockigen Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich; die übrigen Säuren erzeugten ähnliche Niederschläge, die aber im Ueberschuss der Säure leicht löslich waren; Sublimat brachte keinen, Bleizucker und Alaun einen schwachen, Bleiessig einen starken Niederschlag hervor. Die Zusammensetzung war: Є = 52,2; H = 6,9; N = 12,8; Ꝋ = 28,1 (Ꞩ = 0).

Der Schleim kann (Städeler, Ann. 111, 14) durch Zerreiben der Speicheldrüse mit Glaspulver, Waschen mit kaltem Wasser und Ausziehen mit kaltem Wasser leicht in hinreichender Menge erhalten werden. Die Flüssigkeit ist fadenziehend, wird auf allmäligen Zusatz von Essigsäure erst zähe und scheidet nach vollständiger Neutralisation des Alkalis den Schleim in dicken Flocken ab. Er ist dem Blutfibrin sehr ähnlich, tritt gewöhnlich fadenförmig auf und ist elastisch. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert der Schleim etwa so viel Tyrosin, als das Horn. Die Unterschiede in der Consistenz des von verschiedenen Orten des Organismus stammenden Schleims sollen möglicherweise von der Menge des damit verbundenen Alkalis herrühren.

§. 638. Leim und Chondrin. — Beide Substanzen finden sich nicht im Organismus fertig gebildet, aber viele Gewebe (sogenannte leimgebende Gewebe) liefern sie bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder Säuren und zwar wird Leim erhalten aus: den Knochen nachdem sich die Kalksalze darin abgelagert haben, den Sehnen, dem Corium, Kalbsfüssen, Hirschhorn, Hausenblase, Fischschuppen und den permanenten Knorpeln, wenn sie krankhaft verknöchert sind; Chondrin aus: den Knochenknorpeln vor der Ossification und den permanenten Knorpeln (Kehlkopfknorpel, Rippenknorpel, Gelenkknorpel, Cornea). — Das Chondrin wurde von J. Müller (Ann. 21, 277) entdeckt, es bildet sich aus den Knorpeln erst bei sehr lange anhaltendem Kochen (24 bis 48 Stunden in der Regel), von welchen früher (Berzelius, Weber) angenommen wurde, dass sie beim Kochen mit Wasser sich nicht in Leim verwandelten. Leim und Chondrin besitzen im Aeusseren viele Aehnlichkeit, lösen sich beide in heissem Wasser, erstarren

beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse und leimen; sie unterscheiden sich aber in der Zusammensetzung und in dem Verhalten gegen mehrere Reagentien. Die Gewebe, welche beim Kochen mit Wasser Leim oder Chondrin liefern, unterscheiden sich in der Zusammensetzung nicht von diesen Stoffen.

Leim, Glutin. — Knochen werden längere Zeit mit verdünnter Salzsäure digerirt, der rückständige Knorpel wird zur Entfernung der Salzsäure mit Wasser gewaschen und dann anhaltend mit Wasser gekocht. — Hausenblase wird bis zur vollständigen Lösung mit Wasser gekocht, die Lösung filtrirt, nach dem Erstarren mehrere Mal mit kaltem Wasser durchgeknetet, in einem leinenen Sacke in kaltem Wasser aufgehängt, um alle löslichen Substanzen zu entfernen, und endlich in 50° warmem Wasser gelöst und filtrirt. — Der Leim erscheint nach dem Trocknen in harten, durchsichtigen, spröden Stücken, die in Wasser untersinken, weder Geruch noch Geschmack und keine Reaction auf Pflanzenfarben besitzen; er quillt in kaltem Wasser auf, löst sich darin beim Erwärmen und die Lösung erstarrt beim Erkalten, auch bei starker Verdünnung, zu einer gelatinösen Masse; wird aber sehr lange mit Wasser gekocht, so findet beim Erkalten kein Gelatiniren Statt und beim Abdampfen bleibt ein extractartiger, theilweise in Alkohol löslicher Rückstand; in Alkohol, Aether und den flüchtigen Oelen ist er unlöslich. Beim Erhitzen wird der Leim weich, bläht sich auf unter Verbreitung eines Geruchs nach verbrennendem Horn und verbrennt mit Hinterlassung einer voluminösen Kohle. In der wässrigen Lösung entsteht auf Zusatz von Alkohol ein weisser, faseriger Niederschlag, der sich in warmem Wasser wieder löst, Alkalien fällen die Lösung nicht und von den Säuren erzeugt nur die Gerbsäure einen weissen, käsigen, nach dem Trocknen harten und pulverisirbaren Niederschlag. Von den Salzen der schweren Metalle bringen nur Sublimat, Platinchlorid und basisch schwefelsaures Eisen(oxyd) in der Leimlösung Niederschläge hervor, nicht gefällt wird sie von Ferrocyankalium, Alaun, Blei-, Silber- und Kupfersalzen; sie löst Aetzkalk und frisch gefällte Knochenerde. Beim Einleiten von Chlorgas in eine Leimlösung setzen sich an der Oberfläche weisse Flocken ab und am Boden scheidet sich eine durchscheinende Gallerte aus; die Flocken sind zäh, elastisch, riechen nach chloriger Säure und sollen eine Verbindung des Leims mit dieser Säure sein, sind nach dem Trocknen bei 100° pulverisirbar, unlöslich in Wasser und Alkohol und sollen mit Ammoniak übergossen unter Stickgasentwickelung Salmiak und unveränderten Leim hinterlassen (Mulder, Ann. 31, 332).

Der Leim ist analysirt von Mulder (Ann. 46, 205), Scherer (Ann. 40, 46), und Goudoever (Ann. 45, 62) und seine Zusammensetzung im Mittel:

$$\begin{aligned} \text{C} &= 50{,}4 \\ \text{H} &= 6{,}8 \\ \text{N} &= 18{,}3 \\ (\text{S}+)\ \text{O} &= 24{,}5 \\ \hline &\ 100{,}0; \end{aligned}$$

der Schwefelgehalt beträgt etwas über 0,1 Proc. (Schlieper, Ann. 58, 379).

Chondrin. — Die permanenten Knorpel kocht man 18 bis 24 Stunden mit Wasser und reinigt das Chondrin wie beim Leim angegeben ist. — Das Chondrin besitzt das Aussehen des Leims, überhaupt dieselben physikalischen Eigenschaften und unterscheidet sich von demselben nur durch die folgenden Reactionen: Es wird von den meisten Säuren aus seinen Lösungen gefällt, die mit Mineralsäuren erhaltenen Niederschläge sind in der Regel in überschüssiger Säure leicht wieder löslich, die mit Essigsäure und anderen organischen Säuren erhaltenen lösen sich selbst in einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder (Mulder, Vogel, Simon; nach Trommer [Jahresber. 1860, 593] bringen Essigsäure, Oxalsäure und Citronensäure im Ueberschuss lösliche Niederschläge hervor). Es giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge, mit Alaun, Bleizucker und Bleiessig, Eisen- und Kupfervitriol, schwefelsaurem Eisen(oxyd), salpetersaurem Silber und salpetersaurem Quecksilber(oxydul), und ein Ueberschuss des Metallsalzes löst den Niederschlag sehr häufig wieder; Sublimat fällt die Chondrinlösung nicht. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht aus dem Chondrin gährungsfähiger Zucker (Gerhardt 1845. Fischer und Boedeker, Ann. 117, 111).

Die Zusammensetzung des Chondrins ist nach Mulder (Ann. 28, 328), Scherer (Ann. 40, 49) und Schröder (Ann. 45, 52):

Є	=	50,3
H	=	6,7
N	=	14,5
(S +) Θ	=	28,5
		100,0

Proteinstoffe des Pflanzenreichs.

§. 639. Sie besitzen mit den Proteinstoffen des Thierreichs so grosse Aehnlichkeit, dass Liebig sie für identisch erklärte.

Pflanzenalbumin (Liebig, Ann. 39, 137. Jones, Ann. 40, 66. Boussingault, Journ. f. prakt. Chem. 14, 91. Dumas und Cahours, Journ. f. prakt. Chem. 28, 419). — Die meisten Pflanzensäfte halten es in Lösung und scheiden es beim Erhitzen ab. — Weizenmehl wird in einem Tuche unter Wasser ausgeknetet, die durchgelaufene Flüssigkeit nach einigen Stunden von der abgesetzten Stärke abgegossen und daraus durch Erhitzen und Abdampfen das Albumin gefällt; zur vollständigen Reinigung wird es bei 75° mit Diastase digerirt und mit Alkohol und Aether gewaschen. — Das Verhalten des Pflanzenalbumins gegen Säuren und Alkalien ist wie das des Thieralbumins.

Dem Albumin der Mandeln kommt die Eigenschaft zu, das Amygdalin und andere Glucoside schneller zu zersetzen als das aus anderen Pflanzen, man hat ihm daher den besonderen Namen Emulsin oder Synaptas gegeben (Robiquet, Ann. 28, 289. Simon, ibid. Thomson und Richardson, Ann. 29, 180. Ortloff, Arch. d. Pharm. 48, 16. Bull, Ann. 69, 145). — Vom Oel durch Pressen befreite süsse Mandeln werden mit dem dreifachen Gewicht kalten Wassers angerührt; die ausgepresste Emulsion lässt man einige Tage stehen, bis die untere klare Flüssigkeit nicht mehr durch Essigsäure getrübt wird. Alkohol fällt dann daraus das Emulsin, welches mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet wird. — Es ist eine

weisse (häufiger braune), zerreibliche, in Wasser theilweise lösliche Masse, die sauer reagirt, zwischen 22 und 44 Proc. Asche (vorzüglich phosphorsaures Magnesium) beim Verbrennen hinterlässt, beim Kochen mit Wasser sich zersetzt unter Abscheidung eines weissen (gegen 60 Proc. Asche hinterlassenden) Niederschlages, der sich aber beim Erkalten wieder löst. Die Fähigkeit, Amygdalin in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker zu zerlegen, verliert es beim Kochen der wässrigen Lösung, jedoch nicht beim Erhitzen im trocknen Zustande auf 100°. Die wässrige Emulsinlösung zersetzt sich leicht an der Luft und unter den Zersetzungsproducten ist Milchsäure. — Die Fällbarkeit durch Alkohol scheint nicht dem reinen Emulsin, sondern seiner Verbindung mit den phosphorsauren Salzen anzugehören, denn neutralisirt man eine Mandelemulsion mit Kalkwasser oder Ammoniak, so bringt Alkohol in ihr keinen Niederschlag hervor. — Die Zusammensetzung des Emulsins nach Abzug der Asche ist:

$$\begin{array}{rcr} C & = & 43,0 \\ H & = & 7,2 \\ N & = & 11,5 \\ S + O & = & 38,3 \\ \hline & & 100,0 \end{array}$$

Hierher gehört auch das Myrosin (S. 447), welches im schwarzen und weissen Senfsamen vorkommt und die Myronsäure im schwarzen Senfsamen unter Bildung von Senföl zersetzt. Auf Amygdalin ist es ohne Einwirkung (Bussy, Ann. 34, 227. Boutron und Frémy, Ann. 34, 230).

Pflanzencasein, Legumin (Liebig, Ann. 39, 138. Dumas und Cahours, Journ. f. prakt. Chem. 28, 432. Rochleder, Ann. 46, 155. Noad, Jahresber. 1848, 842. Norton, ibid. 843. Löwenberg, Jahresber. 1849, 495). — Von Liebig wurde zuerst die in den Hülsenfrüchten — Bohnen, Linsen, Erbsen — enthaltene Proteinsubstanz für identisch mit dem Thiercasein erklärt. Die verschiedene Zusammensetzung, welche von mehreren Chemikern gefunden wurde, zeigt aber, dass man entweder noch keine Methode kennt das Legumin vollkommen rein darzustellen, oder dass man hier auch verschiedene in den Eigenschaften sehr ähnliche Stoffe für identisch gehalten hat. — Liebig weicht Hülsenfrüchte mehrere Stunden in warmem Wasser auf, zerreibt die weich gewordene Masse und presst sie nach dem Verdünnen mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Wasser durch ein feines Haarsieb; aus der trüb durchlaufenden Flüssigkeit scheidet sich nach einigen Stunden die Stärke ab und die davon abgegossene, einer Milch gleichende Flüssigkeit wird klar nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak. — Die Flüssigkeit gerinnt nicht beim Erhitzen zum Sieden, setzt aber beim Abdampfen, wie die Milch, an der Oberfläche eine Haut ab; Essigsäure und jede andere Säure bringen sie augenblicklich zum Gerinnen und der Niederschlag, welcher sauer reagirt, ist in überschüssiger Essigsäure unlöslich; Alkohol bewirkt ebenfalls ein Gerinnen der Flüssigkeit. Die aus den Hülsenfrüchten gewonnene Auflösung des Legumins nimmt beim Stehen saure Reaction an durch Bildung von Milch-

säure und gerinnt; das dem Käse gleichende Coagulum ist in Alkalien leicht löslich. Mit schwefelsaurem Magnesium, essigsaurem Calcium und anderen Salzen giebt die wässrige Leguminlösung beim Erwärmen, jedoch nicht in der Kälte, einen Niederschlag. Das Legumin hinterlässt beim Verbrennen eine aus den phosphorsauren Salzen des Kaliums, Calciums, Magnesiums und Eisens bestehende weisse Asche. Der mit Schwefelsäure in einer Leguminlösung hervorgebrachte Niederschlag tritt bei Digestion mit kohlensaurem Barium und Wasser an dieses nichts Lösliches ab, woraus folgt, dass das Legumin — wie das Casein — seine Löslichkeit der Gegenwart anorganischer Substanzen verdankt. Die Analyse des so bereiteten Legumins besitzt (nach Scherer, Ann. 40, 8, und Jones, ibid. 67) die Zusammensetzung:

C	=	54,0
H	=	7,4
N	=	15,8
O + S	=	22,8
		100,0

Ganz ähnliche Resultate erhielt auch bei der Analyse des Legumins Noad.

Rochleder fand dieselbe Zusammensetzung (nur etwas weniger Stickstoff, im Mittel 14,8 Proc.), als er das durch Fällen mit Essigsäure aus dem wässrigen Erbsenauszug gewonnene Legumin mit Kalilauge übergoss, die Lösung von den abgeschiedenen Flocken trennte und mit überschüssiger Essigsäure fällte, darauf nochmals in Ammoniak löste, wieder mit Essigsäure fällte und mit Alkohol und Aether auswusch. Nach dem Trocknen war es gelblich und leicht zerreiblich.

Dumas und Cahours stellten das Legumin aus verschiedenen Samen — Erbsen, Linsen, Bohnen, Pflaumenkernen, Aprikosenkernen, Haselnüssen, weissem Senf und Mandeln — durch Fällen des wässrigen, von der Stärke abgegossenen Auszuges mit (nicht überschüssiger) Essigsäure, Waschen des Niederschlages mit Wasser, Alkohol und Aether und Trocknen bei 140° dar. Die Zusammensetzung fanden sie im Mittel:

C	=	50,8
H	=	6,7
N	=	18,5
S + O	=	24,0
		100,0

Rüling (Ann. 58, 303) und Norton gaben für das Legumin denselben Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt, aber nur 16,5 Proc. Stickstoff und ferner 0,5 Proc. Schwefel an.

Nach Norton sollen auch noch 1 bis 2 Proc. Phosphor im Legumin vorkommen.

Die Angaben Dumas' und Cahours' über das (aus Mandeln dargestellte) Legumin differiren in einigen Punkten von den von Liebig angegebenen, es soll nämlich in kaltem Wasser löslich sein, die Lösung beim Erhitzen aber gerinnen, durch Essigsäure aus der Lö-

sung gefällt werden, überschüssige Essigsäure den Niederschlag aber leicht auflösen. Ferner fanden sie, dass das Legumin (wie das Casein) durch Lab coagulirt wird.

Nach Löwenberg ist das nach den angegebenen Methoden dargestellte Legumin mit Albumin gemengt, von welchem es durch Auflösen in Ammoniak, Kochen mit Kochsalzlösung nach Verdunstung des überschüssigen Ammoniaks und Fällen der vom ausgeschiedenen Albumin filtrirten Flüssigkeit mit Essigsäure befreit werden könne. Es soll in kaltem Wasser unlöslich sein, beim Kochen mit demselben sich zersetzen und mit Essigsäure einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag geben. Für das aus Erbsen bereitete Legumin fand er die von Scherer und Jones, für das aus Mandeln dargestellte die von Dumas und Cahours gegebene Zusammensetzung.

Kleber. — Diese Substanz wurde schon 1745 von Beccaria aus dem Weizenmehl gewonnen und später von Einhof (Gehlen's Journ. 5, 131 und 6, 180), Taddei (Schweigg. Journ. 29, 514), Berzelius (Jahresber. 7, 231) u. A. die Zerlegbarkeit desselben in zwei andere Stoffe — Pflanzenleim und Pflanzenfibrin — nachgewiesen. — Mit Wasser zum Teige angerührtes Weizenmehl wird in einem Tuche unter Wasser so lange ausgeknetet, als noch Stärke durchgeht, worauf im Tuche der Kleber als graue elastische Masse zurückbleibt. — Er löst sich in Kalilauge und wird durch Neutralisation mit einer Säure aus der Lösung wieder abgeschieden, bildet leicht mit concentrirter Essigsäure eine trübe, schwer filtrirbare Lösung und löst sich allmälig in Wasser, das 0,001 bis 0,002 Salzsäure enthält.

Der Kleber tritt an kochenden Weingeist Pflanzenleim ab, während Pflanzenfibrin ungelöst bleibt; auch beim Zusammenreiben mit verdünntem Ammoniak löst sich der Pflanzenleim und das Pflanzenfibrin bleibt ungelöst.

Beim Stehen mit Wasser zersetzt sich der Kleber zuletzt wie alle Proteinstoffe, ehe er aber dies Stadium erreicht, gewinnt er die Eigenschaft bei 60° bis 70° die Stärke in Dextrin und Zucker zu verwandeln und löst sich dabei selbst auf; beim Keimen der Getreidearten (bei der Malzbereitung) findet diese Umsetzung noch vollständiger Statt (vergl. Diastase. §. 306).

Pflanzenfibrin (Liebig, Ann. 39, 142. Dumas und Cahours, Journ. f. prakt. Chem. 28, 412). — Der Kleber wird so lange mit heissem Weingeist ausgezogen, als dieser noch etwas aufnimmt, der Rückstand ist das Pflanzenfibrin. Oder man zieht den Kleber erst mit schwachem, dann mit starkem Alkohol und endlich mit Aether in der Siedhitze aus und behandelt ihn darauf wieder mit starkem Alkohol, schwachem Alkohol und Wasser, lässt bei 70° bis 80° Diastase zur Entfernung noch anhängenden Stärkemehls darauf einwirken und trocknet endlich.

Der Kleber ist nach der Entfernung des Pflanzenleims mit kochendem Weingeist eine grauweisse, elastische, nicht mehr dehnbare Masse. Beim Verbrennen hinterlässt das Pflanzenfibrin Asche, die kein lösliches Alkali enthält. Die Zusammensetzung ist (nach Scherer, Jones, Dumas und Cahours und Verdeil):

C	=	53,1	—	54,2
H	=	7,0	—	7,5
N	=	15,6	—	16,4
S	=	1,0	—	1,0
O	=	23,3	—	20,9
		100,0	—	100,0

Pflanzenleim (Literatur vergl. Pflanzenfibrin). — Die bei Behandlung des Klebers mit kochendem Weingeist erhaltene Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Auch beim Ausziehen des Weizenmehls mit heissem Weingeist geht der Pflanzenleim in Lösung, aber das Mehl von Roggen, Gerste, Mais, Linsen, Erbsen, Bohnen tritt bei gleicher Behandlung an den Weingeist nur Fett und harzige Substanzen ab. Der Pflanzenleim soll auch in den Trauben und anderen Früchten vorkommen. Er ist eine gelbliche, weiche, sehr klebende Masse, von saurer Reaction, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in heissem Weingeist, auch in verdünntem Ammoniak und fällt beim Erhitzen dieser Lösung auf Zusatz von Essigsäure, noch ehe Neutralisation erfolgt ist, als dickes, weisses, dem Käse gleichendes Coagulum; Kohlensäure bringt ebenfalls in der ammoniakalischen Lösung einen starken weissen Niederschlag hervor.

Die Zusammensetzung ist (nach Jones, Mulder, Ann. 52, 419):

C	=	54,6	—	54,9
H	=	7,0	—	7,4
N	=	15,7	—	16,0
S	=	0,6	—	0,6
O	=	22,1	—	21,1
		100,0	—	100,0

(Boussingault, Ann. 23, 76, fand etwas weniger Kohlenstoff und Stickstoff.)

§. 640. Chitinstoffe. — Sie machen zum Theil den organischen Bestandtheil der Panzer der niederen Thiergattungen (Käfer, Krebse, Muscheln u. s. w.) aus, sind schwefelfrei, stickstoffhaltig (zwischen 6,5 und 17,5 Proc.), verkohlen beim Erhitzen ohne zu schmelzen, sind in Wasser, Weingeist, Aether, Essigsäure unlöslich, in kochender Kalilauge sehr schwierig oder gar nicht löslich, werden beim Kochen mit schwach verdünnter Schwefelsäure zersetzt, liefern dabei aber nicht Tyrosin, Leucin oder Glycocoll, sondern, wie wenigstens beim eigentlichen Chitin nachgewiesen ist, Zucker, Ammoniak und eine noch nicht untersuchte Substanz (Milchsäure?).

Chitin, $C_9H_{15}NO_6$. — Es wurde 1825 von Odier (Berz. Jahresbericht 4, 247) entdeckt, dann vorzüglich von Schmidt (Ann. 54, 298) und Städeler (Ann. 111, 21) untersucht. — Das Chitin findet sich in den Panzern und Flügeldecken der Käfer, im Panzer der Crustaceen, Spinnen, der Haut der Seidenraupe und überhaupt in den Thieren niederer Ordnung sehr verbreitet. — Die Panzer der Krebse oder Flügeldecken der Käfer werden nach einander mit verdünnter Salzsäure, Wasser, heisser Kalilauge (mehrere Stunden), Wasser, Weingeist und Aether behandelt, es bleibt dann das Chitin mit Bewahrung der ursprünglichen Form zurück. — Das Chitin ist farblos, durchscheinend, unlöslich in Wasser, Weingeist, Aether,

Essigsäure und Kalilauge, in letzterer sogar nicht beim Kochen, löslich dagegen in den Mineralsäuren, bei trockner Destillation entwickelt es Wasser, Essigsäure, essigsaures Ammonium und geringe Mengen brenzliches Oel, die zurückbleibende Kohle besitzt noch die Form des zum Versuch angewandten Chitins. Mit Wasser auf 280° erhitzt, wird es braun und brüchig, ohne dass sich etwas löst; bei jahrelangem Aufbewahren unter Wasser erweicht es und wird theilweise in eine schleimige Substanz verwandelt, theilweise auch gelöst, wobei ein eigenthümlicher Geruch, ganz verschieden von dem anderer faulender Proteinsubstanzen, auftritt.

Mit concentrirter Schwefelsäure quillt das Chitin auf, zerfliesst und nach 48 Stunden sind in der Flüssigkeit Ammoniak und Essigsäure nachzuweisen (Schmidt). Bei zwölfstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure und 4 Vol. Wasser) wird nur ein Theil des Chitins gelöst, es bleibt eine weiche, beim Auswaschen breiförmig werdende Masse, die mit Wasser eine milchige, auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure sich klärende Flüssigkeit bildet und beim freiwilligen Verdunsten dieser trüben Flüssigkeit als zarte, durchscheinende, harte, mit der Scheere wie Papier schneidbare Membran zurückbleibt; diese Substanz besitzt die Zusammensetzung des Chitins und wird bei erneuertem Kochen mit Schwefelsäure weiter wie angegeben zersetzt. Das beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sich Lösende besteht aus Ammoniak und amorphem Zucker (§. 386), Tyrosin, Leucin und Glycocoll werden nicht gebildet (Städeler). — Nach Berthelot (Ann. de Chim. et de Phys. 1859, 56, 156) wird das Chitin bei wochenlangem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen, liefert aber Zucker, wenn es in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und nach Zusatz von Wasser noch eine Stunde mit der Flüssigkeit gekocht wird.

Uebermangansaures Kalium verwandelt das Chitin namentlich rasch in der Wärme in eine verfilzte, der Cellulose gleichende Substanz, die noch denselben Stickstoffgehalt wie das Chitin besitzt und bei achttägigem Erwärmen mit breiförmigem Kalihydrat Ammoniak entwickelt, auf Zusatz von Säure fette Säuren abscheidet und theilweise in Oxalsäure verwandelt ist (Peligot, Jahresber. 1858, 575).

Wird das Chitin eine halbe Stunde mit fünf Theilen Kalihydrat und sehr wenig Wasser erwärmt, so entwickelt es Ammoniak, wird farblos, durchscheinend, gallertartig, im feuchten Zustande brüchig, im trockenen glimmerartig, löst sich in verdünnten Säuren und wird durch Alkohol und Alkalien daraus wieder kleisterartig gefällt, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber oder brauner Farbe, wird daraus nach 24 Stunden durch Wasser nicht mehr gefällt und scheidet nach der Neutralisation mit einem Alkali aus der Fehling'schen Lösung Kupferoxydul; der durch Alkohol oder Alkalien aus der sauren Lösung erhaltene Niederschlag ist noch stickstoffhaltig (Rouget, Jahresbericht 1859, 613).

Jodwasser färbt das Chitin braunroth (Städeler). Das mit Kalihydrat behandelte Chitin färbt sich mit Jodtinctur violett, mit jodhal-

tigem Chlorzink blau (Rouget). Kupferoxydammoniak, wie es als Reagens auf Cellulose dient, lässt das Chitin ungeändert und löst Nichts desselben auf (Städeler; nach Peligot, der wahrscheinlich unreines Chitin hatte, löst sich ein Theil des Chitins aus der Seidenraupe und dem Hummer in dieser Flüssigkeit).

Städeler rechnet das Chitin zu den Glucosiden und nimmt an, dass es sich bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Chitin.}}{C_9H_{15}NO_6} + 2H_2O = \underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lactamid.}}{C_3H_7NO_2};$$

an Stelle des Lactamids könnten vielleicht auch Alanin oder Sarkosin auftreten.

Conchiolin nennt Frémy (Jahresber. 1854, 710) die Substanz, welche bei Behandlung einiger Muschelschalen mit Salzsäure zurückbleibt. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, wird von siedendem Wasser nicht in Leim verwandelt, von Säuren und Alkalien nur sehr langsam gelöst und liefert bei Behandlung mit Salzsäure bei Luftzutritt nicht die blaue Färbung wie die Eiweissstoffe; die Zusammensetzung ist $C = 50{,}0$; $H = 5{,}9$; $N = 17{,}5$; $O = 26{,}6$. Nach Schlossberger (Ann. 98, 103) bleiben beim Behandeln der Austerschalen mit sehr verdünnter Salzsäure braune, derbe, etwas durchscheinende zuweilen ziemlich grosse Häute und weisse oder weissgrüne schleimig anzufühlende Flocken; nur die grösseren braunen Häute liessen sich durch Schlämmen mit Wasser in zur Untersuchung hinreichender Menge erhalten. — Sie sind nach dem Trocknen graugelb, fast undurchsichtig und zeigen unter dem Mikroskop eine bräunliche, structurlose Grundsubstanz, in der sich zahlreiche, meist rhombische, farblose Stellen befinden. In überhitztem Wasser, Weingeist, Aether, Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren sind sie unlöslich; in kalter concentrirter Schwefelsäure quellen sie auf, werden durchsichtig und lösen sich beim Erwärmen mit gelber Farbe ohne Entwickelung von schwefliger Säure; kochende starke Salzsäure löst sie mit brauner Farbe; Salpetersäure färbt sie schön gelb und löst sie allmälig. Bei anhaltendem Kochen mit Kalilauge löst sich etwa die Hälfte, während der (in heisser Kalilauge ganz unlösliche) Rückstand noch die ursprüngliche Form, Farbe und Cohärenz behalten hat. Dieser Rückstand ist nach dem Trocknen ein graugelbes Pulver, riecht beim Erhitzen nach verbrennendem Horn, enthält aber keinen Schwefel. Die Zusammensetzung ist: $C = 50{,}7$; $H = 6{,}5$; $N = 16{,}7$; $O = 26{,}1$. — Der in Kalilauge gelöste Theil der braunen Häute wird durch Säuren nicht aus dieser Lösung gefällt, giebt auch nach der Uebersättigung mit Essigsäure mit Ferrocyankalium keinen Niederschlag und ist stickstoffhaltig.

Der Byssus der Acephalen enthält nach Schlossberger (l. c.) eine Substanz, die wahrscheinlich dem eben beschriebenen in Kalilauge löslichen Theil der braunen Häute sehr ähnlich ist. Der Byssus giebt beim Erhitzen mit Wasser auf sechs Atmosphären Druck (ohne sich im Aeusseren wesentlich zu ändern) an dieses eine nicht gelatinirende

(also nicht aus Leim bestehende), von Gerbsäure gelb gefällt werdende Substanz ab, wird von Alkohol, Aether und heisser concentrirter Essigsäure nicht (oder kaum) angegriffen, löst sich bei anhaltendem Kochen mit Kalilauge theilweise und das Gelöste wird durch Säuren aus der Kalilauge nur sehr unvollkommen wieder gefällt, bleibt bei Einwirkung verdünnter Mineralsäuren unverändert, wird von starker Salpetersäure gelb gefärbt und beim Erwärmen gelöst, beim Kochen mit starker Salzsäure mit dunkelbrauner Farbe unvollständig gelöst, färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure nach einigen Wochen roth ohne aufzuquellen und löst sich erst beim Erwärmen zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, die von Wasser kaum gefällt wird; auch beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° tritt Lösung ein. Von Chlorkalk wird der Byssus nur gebleicht, durch Kalilauge die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt; beim Erhitzen verkohlt er ohne zu schmelzen. Der mit Wasser, Alkohol und verdünnter Salzsäure ausgekochte Byssus enthält 13,7 Proc., der hierauf mit starkem Kali ausgekochte 12,4 Proc. Stickstoff.

§. 641. Knochen. — Sie bestehen im Wesentlichen aus phosphorsaurem Calcium und leimgebendem Gewebe. — Beim Glühen wird das leimgebende Gewebe zerstört und es bleiben die anorganischen Substanzen in Form der Knochen zurück; auch beim Kochen im Papinianischen Topfe oder mit sehr verdünnter Kalilauge wird den Knochen die organische Substanz entzogen. Verdünnte Salzsäure nimmt aus den Knochen bei anhaltender Digestion die anorganischen Substanzen vollständig auf und es bleibt der Knochenknorpel in Form der Knochen zurück.

Der Gehalt an anorganischen Bestandtheilen in den Knochen ein und desselben Individuums ist schwankend, die spongiösen Knochen enthalten weniger als die compacten; das Alter scheint keinen Einfluss auszuüben. Die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile beträgt durchschnittlich zwischen 60 und 70 Proc., die Zusammensetzung zeigt beispielsweise die folgende Analyse:

Kohlensäure (in der Knochenasche)	=	3,8
Phosphorsäure	=	28,1
Kalk	=	36,8
Magnesia	=	0,6
Glühverlust (organische Substanzen)	=	30,7
		100,0

Die Zusammensetzung des phosphorsauren Calciums und Magnesiums der Knochen ist demnach $PCa_3\Theta_4$ und $PMg_3\Theta_4$. In der Knochenasche findet sich auch Fluorcalcium in geringer Menge, 1 bis 2 Proc., in den fossilen Knochen zuweilen bis gegen 16 Proc.

Die organische Substanz der Knochen besitzt gleiche Zusammensetzung mit dem Leim und verwandelt sich in diesen beim Kochen mit Wasser.

Am reichsten an anorganischen Bestandtheilen sind im Durchschnitt die Vögelknochen (75,8 bis 84,3 Proc.), dann folgen die Knochen der

Säugethiere, darauf die der Amphibien und endlich der Fische (21 bis 57 Proc). — Die Fischschuppen, welche beim Kochen mit Wasser ebenfalls Leim liefern, enthalten nur circa 43 Proc. Salze.

An den Zähnen kann man unterscheiden: das Zahnbein, den formgebenden Theil des Zahns, welcher gegen 28 Proc. leimgebende organische Substanz und die Mineralsubstanzen der Knochen enthält; das Cäment, welches die Wurzeln der Zähne bekleidet und den Knochen noch ähnlicher zusammengesetzt ist, als das Zahnbein; den Zahnschmelz, welcher die Krone des Zahns bekleidet und nur 2 bis 6 Proc. organische, häutige, nicht leimgebende Substanz, ferner 81 bis 88 Proc. phosphorsaures Calcium und 7 bis 8 Proc. kohlensaures Calcium enthält. In den Zähnen hat man 2 bis 5,5 Proc. Fluorcalcium nachgewiesen.

Die Knorpel theilt man in die wahren Knorpel — welche aus einer homogenen, in der Regel feinkörnigen Grundsubstanz mit eingebetteten Zellen (Knorpel der Rippen, Processus xiphoideus sterni, der Nase, des Kehlkopfes zum Theil, der Luftröhre und die Ueberzüge der Gelenkköpfe), und in die Faserknorpel — welche aus einer faserigen, ebenfalls Zellen einschliessenden Grundsubstanz (Knorpel der Ligamenta intervertebralia, Symphysis ossium pubis, der inneren Schlüsselbeinverbindung, der Tuba Eustachia, die Wrisbergschen und Santorinischen Knorpel) bestehen —.

Die Knorpel enthalten nur geringe Mengen anorganischer Bestandtheile (Rippenknorpel 3 bis 6 Proc.) und die organische Substanz verwandelt sich beim Kochen mit Wasser in Chondrin. Das aus den wahren Knorpeln dargestellte Chondrin soll in einigen Punkten von dem aus den Faserknorpeln abweichen: Ersteres giebt mit Gerbsäure einen starken Niederschlag, mit Alaun einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag; Letzteres giebt mit Gerbsäure nur eine geringe Fällung, mit Alaun einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag.

Das Bindegewebe (die Sehnen, Bänder, Knorpel zum Theil, fibrösen Häute — Muskelfasern, Bein- und Knorpelhäute —, Hüllen vieler weichen Organe — dura mater —, serösen Häute, Häute der Venen, Lymphgefässe, die sogenannten Gefässhäute, das Corium, Endocardium u. s. w.; das formlose Bindegewebe, welches als Ausfüllungsmasse zwischen den Organen und ihren einzelnen Theilen auftritt) verwandelt sich bei anhaltendem Kochen in Leim; es quillt in concentrirter Essigsäure auf und löst sich dann auf Zusatz von Wasser beim Erwärmen und verhält sich ganz ähnlich gegen Alkalien.

Das elastische Gewebe — (Ligamenta flava der Wirbel, Ligamentum nuchae, die unteren Stimmritzenbänder, Ligamentum stylohyoideum, Ligamentum suspensorium penis, elastischen Bänder an den Krallen der Katzen, Schliessband der Muscheln, die Fascia superficialis, die mittlere Haut der Venen und Arterien u. s. w.; die Membran der thierischen Zelle soll aus elastischem Gewebe bestehen, doch glaubt Lehmann wegen der verschiedenen Wirkung einiger Reagentien auf Zellen und Gewebe, dass nicht alle völlig identisch sind) — liefert bei anhaltendem Kochen mit Wasser keine gelatinirende Flüssigkeit (also nicht Leim oder Chondrin), ist in kalter, concentrirter Essigsäure ganz unlöslich und wird von mittelstarker Kalilauge nur bei tagelangem Erwärmen in eine gallertartige Masse verwandelt.

§. 642. Muskeln, Fleisch. — Die Muskeln bestehen aus Fasern — den glatten Muskelfasern und quergestreiften Muskelfasern —, welche zu Bündeln vereinigt sind, die wieder zu mehreren durch Bindegewebe zusammengehalten werden und von Nerven und Blutgefässen umgeben sind. — Die frisch ausgepresste Fleischflüssigkeit ist gewöhnlich opalisirend, reagirt sauer und liefert beim Erhitzen ein Gerinnsel von Albumin. Sie ist vorzüglich untersucht von Liebig (Ann. 62, 257), Scherer (Ann. 69, 196; 112, 259), Strecker (Ann. 108, 129) und Städeler (Ann. 116, 102). Die Bestandtheile sind Albumin, Kreatin (§. 193), Kreatinin (§. 193), Sarkin (§. 190), Xanthin (§. 191), Harnsäure, Inosinsäure (§. 194), Milchsäure, Buttersäure, Essigsäure, Ameisensäure, Inosit und von anorganischen Bestandtheilen vorzüglich phosphorsaures Kalium, geringe Mengen phosphorsaures Calcium, phosphorsaures Magnesium und Chlornatrium (schwefelsaure Salze scheinen zu fehlen).

Nerven. — Sie bestehen aus Fasern, an welchen man unter dem Mikroskop, nachdem sie schon einige Zeit aus dem Organismus entfernt gewesen sind, eine centrale Achsenfaser, eine Hülle und eine dieser im Inneren anliegende Parthie, die Markscheide, unterscheiden kann. — Die äussere Hülle — die Scheide der Nervenfasern — schliesst sich dem elastischen Gewebe an, sie schwillt in Essigsäure nicht an und löst sich nicht in verdünnten Alkalien. Die centrale Achsenfaser — der Achsencylinder — besteht aus einer dem Syntonin ähnlichen Proteinsubstanz, sie ist unlöslich in verdünnter Salzsäure, schwer löslich in Essigsäure, löslich in verdünnter Natronlauge. Die Markscheide enthält eine reichliche Menge Fette und eine lösliche Proteinsubstanz.

§. 643. Gehirn. — Ausser den allgemein verbreiteten Bestandtheilen des Thierkörpers hat man im Gehirn Cerebrin und Oleophosphorsäure gefunden.

Cerebrin, $\mathrm{C_{17}H_{33}NO_3}$. — Schon 1813 machte Vauquelin die Beobachtung, dass sich aus dem heissen alkoholischen Auszug des Gehirns beim Erkalten eine weisse Substanz absetze, die mit Wasser eine Emulsion bilde. Couerbe (Ann. 13, 222) erhielt sie durch Auskochen des vorher mit Aether erschöpften Gehirns mit Alkohol und befreite den beim Erkalten der alkoholischen Lösung erhaltenen Niederschlag durch Waschen mit Aether vom Cholesterin; er nannte sie Cerebrot. Frémy (Ann. 40, 69) behandelte das zerschnittene Gehirn wiederholt mit kochendem Alkohol, den er mehrere Tage damit in Berührung liess, zerrieb das Coagulum in Wasser, zog es dann mit Aether — zuerst in der Kälte, dann in der Wärme — aus, verdunstete die ätherische Lösung, behandelte den Rückstand wieder mit vielem Aether, worin sich Oleophosphorsäure auflöste und eine weisse Substanz abschied, die durch Auflösen in kochendem absolutem Alkohol unter Zusatz von wenig Schwefelsäure, Auswaschen des beim Erkalten des Filtrats sich abscheidenden Niederschlages mit kaltem Aether und mehrmaliges Umkrystallisiren desselben aus kochendem Aether reine Cerebrinsäure liefern soll: Er beschreibt sie als eine weisse, körnig krystallinische Substanz, leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether, fast unlöslich in kaltem Aether, in kochendem Wasser wie Stärke aufquellend ohne sich darin zu lösen und bei starkem Erhitzen bei einer der Zersetzung nahe liegenden Temperatur schmelzend. Sie soll Phosphor enthalten und mit den Metallen, auch

den der Alkalien Salze bilden, die in Wasser und Alkohol unlöslich sind. Der Angabe Frémy's, dass die sogenannte Cerebrinsäure Salze bilden solle, trat v. Bibra entgegen, dem es nicht gelang eine Verbindung mit irgend einem Metall darzustellen. Eine gründlichere Untersuchung dieses Cerebrot oder Cerebrinsäure genannten Bestandtheils des Gehirns ist endlich von Müller (Ann. 105, 365) mitgetheilt. — Mit überschüssigem Barytwasser zur dünnen Milch zerriebenes Gehirn wird durch Erhitzen coagulirt, das Coagulum mit Alkohol ausgekocht, der beim Erkalten des heissen Filtrats sich absetzende Niederschlag mit kaltem Aether ausgezogen und der Rückstand durch Lösen in heissem Weingeist gereinigt. — Gehirn wird mit Wasser zur Milch angerieben, mit überschüssiger Bleizuckerlösung vermischt, nach 12 bis 18 Stunden durch ein feines Sieb geseihet und die durchgelaufene Flüssigkeit zum Sieden erhitzt; das sich bildende Coagulum wird ausgepresst, mit Weingeist und dann mit Aetherweingeist ausgekocht, der beim Erkalten des Auszugs sich absetzende Niederschlag mit kaltem Aether ausgewaschen (der Cholesterin löst) und dann wiederholt aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Das reine Cerebrin ist ein weisses, lockeres, sehr leichtes Pulver, das unter dem Mikroskop kleine Kugeln erkennen lässt, ohne Geruch und Geschmack, löslich in kochendem Weingeist und Aether, unlöslich in Wasser, kaltem Weingeist und Aether, ohne Reaction auf Pflanzenfarben und sich nicht in den Alkalien selbst beim Erhitzen lösend. Bei 80° bräunt es sich schon und schmilzt dann. In kochendem Wasser quillt es auf wie Stärke und diese Emulsion bleibt beim Erkalten und wird auch nicht durch Säuren, Alkalien oder Metallsalze verändert. Beim Kochen mit Salzsäure färbt sich das Cerebrin erst violett und scheidet dann eine braune harzige Substanz ab; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte mit purpurrother Farbe und Wasser fällt einen gelblichen zähen Körper; beim langsamen Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure tritt reichlich salpetrige Säure auf und beim Beginn des Kochens ist das Cerebrin in ein röthliches Oel verwandelt, welches beim Erkalten erstarrt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist sich in eine weisse, wachsartige Masse (von der Zusammensetzung der Margarinsäure, $\mathrm{C}_{17}\mathrm{H}_{34}\mathrm{O}_2$) verwandelt. Das Cerebrin bildet keine Salze; beim Kochen mit weingeistigem Kali scheidet sich ein gelber, harzartiger Körper ab, das meiste bleibt aber unverändert. Das Cerebrin enthält keinen Phosphor und besitzt die Zusammensetzung $\mathrm{C}_{17}\mathrm{H}_{33}\mathrm{N}\mathrm{O}_3$.

Cerebrin ist ausser im Gehirn im Eidotter und den Karpfeneiern gefunden.

Oleophosphorsäure. — Im Gehirn kommt eine phosphorhaltige Säure vor, welche von Frémy (l. c.) entdeckt und auch von Müller aufgefunden wurde; über ihre Eigenschaften und Zusammensetzung ist jedoch erst wenig bekannt. — Die ätherische Lösung der Oleophosphorsäure, welche bei Darstellung des Cerebrins nach Frémy's Methode (siehe oben) erhalten wird, lässt man verdunsten, kocht den Rückstand mit Alkohol, dem wenig Schwefelsäure zugesetzt ist, und wäscht die beim Erkalten niederfallende Oleophosphorsäure mit wasserfreiem Alkohol und Aether, um Olein zu entfernen. — Sie ist eine dicke, gelblich gefärbte Flüssigkeit, löst sich in Aether und kochendem Alkohol, nicht in Wasser und kaltem Alkohol und schwillt beim Kochen mit Wasser etwas auf. Beim Verbrennen hinterlässt sie phosphorsäurehaltige Kohle. Mit den Alkalimetallen bildet sie seifenartige, mit den übrigen Metallen in Wasser unlösliche Verbindungen. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder Alkohol, vorzüglich wenn diese Flüssigkeiten schwach angesäuert werden, tritt Zerlegung in

Olein und Phosphorsäure ein, bei Behandlung mit überschüssigen Alkalien in Oelsäure, Glycerin und Phosphorsäure.

Die Untersuchung des Gehirns auf seine verschiedenen Bestandtheile geschieht nach Müller (l. c.) auf folgende Weise: Das mit destillirtem Wasser zur dünnen Milch zerriebene Gehirn wird mit so viel Bleizuckerlösung, dass nach einiger Zeit eine blutroth gefärbte klare obere und eine den Gehirnbrei enthaltende untere Schicht entsteht, 12 bis 18 Stunden stehen gelassen, durch ein feines Sieb geseiht, die durchgelaufene Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und das dichte Coagulum von der klaren Flüssigkeit getrennt; diese wird auf $^1/_4$ Vol. eingedampft, mit basisch essigsaurem Blei ausgefällt, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit verdunstet, die weingeistige Lösung des Rückstandes mit schwefelsäurehaltigem Weingeist von essigsauren Salzen und durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser, dann von der Schwefelsäure befreit und endlich das Filtrat weiter untersucht: Im Ochsenhirn wurden gefunden Milchsäure, flüchtige Säure der Formel $C_nH_{2n}O$, Inosit, etwas Harnsäure und wahrscheinlich ein dem Leucin homologer Körper, im Menschenhirn konnte noch Kreatin in geringer Menge nachgewiesen werden.

Im Coagulum, welches beim Erhitzen des mit Bleizucker bereiteten Auszuges des Gehirns entstand, wurde gefunden Cholesterin, Cerebrin, eine phosphorhaltige Säure (Oleophosphorsäure) und flüssige und feste Fettsäuren.

§. 644. Blut. — Es ist eine etwas zähe, rothe Flüssigkeit, das der Arterien immer heller als das der Venen, in sehr dünnen Lagen durchscheinend und besitzt ein zwischen 1,045 und 1,075 liegendes specifisches Gewicht. Aus dem Kreislaufe entfernt wird es nach 2 bis 5 Minuten zäher, gallertartig und trennt sich in eine dichte rothe Masse — Blutkuchen — und eine klare, schwach gelbliche Flüssigkeit — Blutserum —. Unter dem Mikroskope kann man im Blute kleine runde oder ovale Blutkörperchen, aus farbloser Umhüllungsmembran und rothem Inhalte bestehend, dann farblose Blutkörperchen, sogenannte Lymphkörperchen und endlich im geschlagenen Blute noch Fettbläschen wahrnehmen.

Die Grösse der Blutkörperchen variirt bei verschiedenen Thieren bedeutend, die der Menschen haben einen Durchmesser von 0,00752 Mm. Sie sind dichter als das Blutserum, was schon aus ihrer Neigung sich zu senken hervorgeht, und besitzen das spec. Gew. 1,088 bis 1,089. — Die Schnelligkeit, mit welcher sich die Blutkörperchen senken, ihr Senkungsvermögen, hängt nicht allein von der Differenz im specifischen Gewicht der Blutkörperchen und des Blutserums ab, denn durch Vergrösserung des specifischen Gewichtes des Serums, z. B. durch Zuckerlösung, Eiweiss, Gummi, wird auch das Senkungsvermögen vermehrt (vermindert dagegen durch Zusatz von Salpeter, Kochsalz u. s. w.). Es scheint das Senkungsvermögen vielmehr zuzunehmen, wenn eine bedeutende Differenz zwischen dem specifischen Gewicht des Serums und des flüssigen Inhaltes der Blutkörperchen stattfindet, weil alsdann, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, lebhafte Diffussionsströme zwischen beiden eintreten; diese bringen die Blutkörperchen mit einander in Berührung, veranlassen das geldrollenförmige Aneinanderkleben derselben und dadurch das schnellere Sinken der jetzt grösser gewordenen Masse.

Die Färbung des Blutes wird durch das in den Blutkörperchen vorkommende Hämatin bewirkt. Die hellere und dunklere Färbung hängt aber nicht nur von dem geringeren oder grösseren Gehalt an diesem Pigmente ab, sondern noch mehr von der Form der Blutkörperchen: Es färbt sich auf Zusatz von Wasser dunkler, weil die Blutkörperchen dann sich ausdehnen und eine sphärische Form annehmen, auf Zusatz von Zuckerwasser, neutralen Salzen u. s. w. heller, weil sie sich dann zusammenziehen und concaven Spiegeln oder zerknitterten Häuten gleichen.

Die Hüllenmembran der Blutkörperchen besteht wahrscheinlich aus einer Proteinverbindung, doch ist die Natur derselben noch unbekannt; auch geht aus dem verschiedenen Verhalten derselben gegen Reagentien hervor, dass sie nicht immer gleich zusammengesetzt ist. — Die Blutkörperchen enthalten Hämatokrystallin (Globulin, §. 630), Hämatin (siehe unten), Fette, Extractivstoffe, Erdphosphate, Chloralkalien und die Gase des Blutes sind vorzugsweise in ihnen gelöst.

Das Gerinnen des Blutes wird durch die Ausscheidung des Fibrins bewirkt; was die Ursache dieses Gerinnens ist, ist noch unbekannt, man hat vermuthet, dass der Sauerstoff von bedeutendem Einfluss sei, und kennt Umstände, durch welche es beschleunigt oder verlangsamt wird: Es wird beschleunigt durch stärkere Bewegung des Blutes, durch Zutritt der Luft, durch Zusatz von $^1/_2$ bis 2 Vol. Wasser, oder geringer Mengen Salze, verzögert durch Zusatz grösserer Mengen Wasser, grösserer Mengen Salze der Alkalien oder alkalischen Erden; letztere in noch grösserer Menge zugesetzt können die Gerinnung ganz verhindern, die dann aber nach Zusatz von Wasser eintritt; Essigsäure (und andere organische Säuren) beschleunigt die Gerinnung wenn 1 bis 2 Th., verlangsamt sie wenn 2 bis 5 Th. und hebt sie auf wenn noch grössere Mengen 1000 Th. Blut zugesetzt werden.

Die Consistenz des sich bildenden Blutkuchens ist abhängig von der Form des Gefässes, es entsteht in flachen Gefässen immer ein weicheres Coagulum als in engen und hohen; ferner von der Menge der Blutkörperchen, welche er einschliesst, je geringer dieselbe ist, je enger also die einzelnen Fibrintheilchen mit einander in Berührung kommen, desto dichter wird der Blutkuchen; aus diesem Grunde ist der obere Theil desselben dichter als der untere, welcher mehr Blutkörperchen einschliesst; Zusatz von Wasser zum Blut verändert die Consistenz des Blutkuchens. — In manchen Krankheiten setzen sich aus dem Blute ungefärbte Blutkuchen ab, die man Entzündungskrusten genannt hat; sie sind aber nicht charakteristisch für bestimmte Krankheiten, sondern bilden sich dann immer, wenn die Blutkörperchen sich schon vor der Gerinnung des Fibrins gesenkt haben und nicht mehr von demselben eingeschlossen werden; künstlich kann man daher aus jedem Blut durch Zusatz der Substanzen, die das Sinken der Blutkörperchen beschleunigen, eine solche Entzündungskruste darstellen.

Im Blutserum ist in grösster Menge das Albumin enthalten; ferner sind darin nachgewiesen Fette, Cholesterin, Gallenstoffe, Harnstoff,

Harnsäure, Hippursäure, Hypoxanthin, Kreatin, Kreatinin, Zucker und Aschenbestandtheile.

Das Blut der Menschen enthält im Mittel in 1000 Th. 512 Th. feuchte Blutzellen und die Menge derselben in einem Cubikmillimeter beträgt nach Vierordt 5055000, nach Welcker 4600000. Die Zusammensetzung der Blutzellen und der Intercellularflüssigkeit ist nach Lehmann:

1000 Th. Blutserum enthalten:		1000 Th. Intercellularflüssigkeit enthalten:	
Wasser	688,00	Wasser	902,90
Feste Bestandtheile	312,00	Feste Bestandtheile	97,10
Hämatin	16,75	Fibrin	4,05
Globulin und Membran	282,22	Albumin	78,84
Fett	2,31	Fett	1,72
Extractivstoffe	2,60	Extractivstoffe	3,94
Mineralsubstanzen (ohne Eisen)	8,12	Mineralsubstanzen	8,55
Chlor	1,686	Chlor	3,644
Schwefelsäure	0,066	Schwefelsäure	0,115
Phosphorsäure	1,134	Phosphorsäure	0,191
Kalium	3,828	Kalium	0,323
Natrium	1,052	Natrium	3,341
Sauerstoff	0,667	Sauerstoff	0,403
Phosphorsaures Calcium	0,114	Phosphorsaures Calcium	0,311
Phosphorsaures Magnesium	0,073	Phosphorsaures Magnesium	0,222

§. 645. Hämatin. — Es ist der rothe Farbstoff des Blutes und findet sich in den Blutkörperchen. — Das Blut lässt man in das etwa achtfache Volum gesättigter Glaubersalzlösung fliessen, wäscht den nach einigem Stehen gebildeten, aus Blutkügelchen bestehenden Niederschlag auf einem Filter mit einer gleichen Salzlösung, löst ihn in Wasser, coagulirt die Lösung durch Erhitzen, zieht den Niederschlag nach dem Trocknen mit schwefelsäurehaltigem Weingeist aus, sättigt das braunrothe Filtrat mit Ammoniak, filtrirt wieder und verdunstet zur Trockne; der Rückstand wird mit Wasser, Weingeist und Aether gewaschen, mehrmals in ammoniakhaltigem Weingeist gelöst und die Lösung nach der Filtration zur Trockne gebracht und mit Wasser gewaschen (Berzelius). Das vom Fibrin durch Quirlen befreite Blut wird mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, bis es erstarrt, und nach Zusatz von etwas Alkohol ausgepresst; der Rückstand wird mit schwefelsäurehaltigem Weingeist ausgekocht und die Lösung wie angegeben behandelt (Lecanu, Ann. 26, 76). — Das so dargestellte Hämatin ist möglicher Weise nur ein Umsetzungsproduct des eigentlichen in den Blutkörperchen vorkommenden rothen Farbstoffs. Es ist eine dunkelbraune, schwach metallisch glänzende Masse, die sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen löst, sich beim Erhitzen aufbläht ohne zu schmelzen und beim Verbrennen eine rothe Asche hinterlässt. Das Hämatin löst sich leicht mit brauner Farbe in Weingeist, der mit etwas Schwefelsäure oder Salzsäure vermischt ist, auch in den wässrigen oder alkoholischen Lösungen der kaustischen und kohlensauren Alkalien; die kalische Lösung wird beim Kochen dunkelroth, selbst grün und giebt mit Säuren einen Niederschlag, der in ammoniakalischem Weingeist nicht mehr löslich ist; die ammoniakalische Lösung wird von schwefliger Säure hellroth, von Schwefelwasserstoff nur wenig dunkler gefärbt und giebt mit Blei-, Silber- und Kupfersalzen Niederschläge. Das mit Glaubersalz zusam-

mengeriebene Hämatin löst sich grösstentheils in Wasser. Concentrirte Salpetersäure löst das Hämatin in der Kälte mit brauner Farbe und zerstört es beim Kochen vollständig (Mulder, Ann. 31, 134). — Nach dem Zusammenreiben mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich auf Zusatz von Wasser Wasserstoffgas, die Lösung enthält Eisenvitriol und durch mehrmalige Wiederholung dieser Behandlung kann dem Hämatin alles Eisen entzogen werden; es ist dann roth oder violett, löst sich ebenso wenig in Wasser wie das eisenhaltige Hämatin und soll mit Ausnahme des Eisengehaltes dieselbe Zusammensetzung besitzen wie letzteres (Mulder, Ann. 52, 438. Sanson und Scherer, Ann. 40, 30). — Trocknes Hämatin absorbirt Salzsäuregas unter Bildung einer violettrothen Verbindung (?). — Chlor in Wasser geleitet, in welchem Hämatin vertheilt ist, bildet Eisenchlorid und scheidet weisse Flocken ab, die in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löslich sind, bei 100° etwas chlorige Säure entwickeln und zu einem strohgelben Pulver werden, sich in Alkalien mit röthlicher Farbe lösen und eine Verbindung von eisenfreiem Hämatin mit chloriger Säure sein sollen. Trocknes Hämatin bildet mit Chlorgas ohne Abscheidung irgend einer Substanz eine neutral reagirende, in Alkohol lösliche, dunkelgrüne Verbindung (Mulder, Ann. 36, 70).

Die Zusammensetzung des Hämatins ist nach Mulder:

C	=	65,3
H	=	5,3
N	=	10,5
Fe	=	6,7
O	=	12,2
		100,0

entsprechend dem Atomverhältniss $C_{22}H_{22}N_3FeO_3$. Die Zusammensetzung des eisenfreien Hämatins entspricht dem Atomverhältniss $C_{22}H_{22}N_3O_3$.

Nach Lehmann (Compt. rend. 40, 774) und Schwarz (Jahresber. 1858, 561) kann das Hämatin in Krystallen erhalten werden, wenn vom Serum befreiter Blutkuchen vom Rinde nach dem Zerkleinern ausgepresst und die ablaufende Flüssigkeit mit einer gesättigten Oxalsäurelösung unter Zusatz von Alkohol und viel Aether geschüttelt wird; die klar abgegossene braune Lösung setzt bei wochenlangem Stehen über einer mit gesättigter Chlorcalciumlösung gefüllten Schale oxalsaures Calcium und kleine, schwarze, drusig vereinigte Würfel ab, die mit verdünnter Salzsäure vom oxalsauren Calcium getrennt werden. — Pferdeblut liefert rothbraune, spindelförmige Krystalle. — Wird von der ätherischen Lösung ein Drittel des Aethers abdestillirt und der Rückstand mit Wasser vermischt, so scheidet sich das Hämatin in amorphen, schwarzbraunen Flocken ab, die ausgewaschen, mit concentrirter Essigsäure ausgekocht und dann mit Wasser, Alkohol, Aether und wieder mit Wasser gewaschen werden. — Dieses Hämatin ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in angesäuertem Alkohol und daraus durch Wasser wieder fällbar, auch leicht löslich in alkalischen Flüssigkeiten, unlöslich in concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure;

die ammoniakalische Lösung giebt mit Blei-, Silber- und Kupfersalzen Niederschläge. Beim Verbrennen bleibt Eisenoxyd und phosphorsaures Calcium. Die Zusammensetzung kommt der von Mulder für das Hämatin gefundenen sehr nahe.

Hämatoidin. — Es findet sich häufig da, wo Blut ausserhalb der Gefässe in Höhlungen des Körpers stagnirt, immer in den Blutextravasaten in Folge geplatzter Graaf'scher Follikeln, in Extravasaten des Gehirns, in Eiterhöhlen u. s. w.; beobachtet wurde es zuerst 1830 von Everard Home, genauer untersucht zuerst von Virchow (Ann. 78, 353). — Das Hämatoidin kommt in amorphen Kugeln und zackigen Massen und auch in schiefen rhombischen Säulen und Rhomboedern vor, ist stark lichtbrechend und durchsichtig, von rother Farbe, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure, den verdünnten Mineralsäuren und Alkalien, zuweilen löslich in schwefelsäurehaltigem und ammoniakhaltigem Weingeist und in einigen Fällen entsteht durch Neutralisation ein Niederschlag in dieser Lösung. — Concentrirte Alkalien und Mineralsäuren wirken nicht immer in derselben Weise auf das Hämatoidin: Kalihydrat färbt es häufig brennend roth und zerlegt es in rothe Körnchen, die sich allmälig lösen, durch Neutralisation mit Säuren wird die Lösung nicht gefällt; concentrirte Schwefelsäure zerstört die Krystalle, und färbt sie braunroth, dann grün, blau, rosa und zuletzt schmutzig gelb; zuweilen ist in der sauren Flüssigkeit Eisen nachzuweisen.

Das in einer Cyste der Leber abgeschiedene Hämatoidin wurde von Rolin (Jahresber. 1855, 738) nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether analysirt und eine der Formel $\mathrm{C}_{15}\mathrm{H}_{18}\mathrm{N}_2\mathrm{O}_3$ (nach Städeler, Ann. 116, 89) entsprechende Zusammensetzung gefunden. Dieses Hämatoidin löste sich in Ammoniak mit amaranthrother Farbe, die bald in Gelb überging, in Salpetersäure mit dunkelrother Farbe.

§. 646. Chylus. — Er ist die bei der Verdauung aus den Nahrungsmitteln gebildete und in den Chylusgefässen befindliche Flüssigkeit. Der aus dem Ductus thoracicus des verdauenden Thieres entlehnte Chylus ist eine gelblichweisse, opalisirende, schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit, von 1,012 bis 1,022 spec. Gew., die 9 bis 12 Minuten nach der Entfernung aus dem Gefäss coagulirt und nach 2 bis 4 Stunden ein contrahirtes Coagulum abgesetzt hat, das weicher als das aus dem Blute gewonnene ist; das dabei gebildete Serum ist nie vollkommen klar. An morphotischen Bestandtheilen kann man im Chylus unterscheiden feine Körnchen, aus Fetttröpfchen, die mit einer albuminösen Hülle umgeben sind, bestehend; ferner durch eine hyaline Substanz verbundene Körnchen und Kerne mit deutlichem Nucleolus; endlich sogenannte Chyluszellen, deren Kerne auf Zusatz von Wasser und Essigsäure sichtbar werden.

Das Fibrin des Chylus besitzt weit geringere Contractilität, als das des Blutes, ist gewöhnlich auch nicht faserig, sondern gallertartig und löst sich leicht in verdünnten Alkalien, organischen Säuren, Salpeterwasser und Salmiaklösung.

Das Albumin des Chylusserums enthält viel Alkali, daher es beim Abdampfen Häute an der Oberfläche bildet.

Im Chylus ist ferner viel Fett enthalten, Zucker in geringer Menge, Milchsäure und viele Alkalien. Der Wassergehalt des Chylus ist sehr schwankend gefunden, zwischen 90 und 97 Proc., nach kärglicher Nahrung oder Hungern nimmt der Gehalt an festen Substanzen ab.

§. 647. Lymphe. — Sie ist die in den Lymphgefässen befindliche Flüssigkeit, welche aus dem durch die Metamorphose der Organe gebildeten Saft vermischt mit Blutserum besteht; ihre Zusammensetzung muss variiren, je nach dem Organ, deren Umsetzungsproducte sie enthält, und nach der Menge des beigemischten Blutserums. — Die Lymphe ist eine gelbliche, durchsichtige oder opalisirende Flüssigkeit, von alkalischer Reaction, die 4 bis 20 Minuten nach der Entleerung aus den Gefässen gerinnt. An morphotischen Bestandtheilen enthält sie Fetttröpfchen und Lymphzellen. Das Fibrin und Albumin der Lymphe besitzen die Eigenschaften des Blutfibrins und Blutalbumins. Ausser diesen Substanzen sind namentlich noch Fette, Extractivstoffe, Chlornatrium, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Alkalien (und circa 95 Proc. Wasser) nachgewiesen.

§. 648. Milch. — Sie ist das Absonderungsproduct der Milchdrüse der Säugethiere. Ihre Farbe ist weiss oder bläulichweiss und unter dem Mikroskop erscheint sie als klare Flüssigkeit, in welcher emulsionsartig Fettkügelchen, die sogenannten Milchkügelchen, suspendirt sind; die Hüllenmembran dieser Kügelchen kann man durch allmäligen Zusatz sehr verdünnter Essigsäure sichtbar machen, wodurch sie vielfach verzerrt erscheinen; Kali löst die Hüllenmembran, daher nach Zusatz dieses Reagens der Milch durch Schütteln mit Aether das Fett entzogen werden kann, was vor Zusatz desselben nicht oder nur in geringem Grade der Fall ist.

Die Frauenmilch reagirt alkalisch, selten neutral, Kuhmilch, Stutenmilch und Schafmilch fast eben so oft sauer, als alkalisch oder neutral, die Milch der Fleischfresser stets sauer. Beim Stehen sammelt sich an der Oberfläche der Milch eine dicke, fettreiche Schicht, der Rahm, allmälig nimmt sie saure Reaction (durch Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure) an und gerinnt (durch Abscheidung des Caseins) zu einer gallertartigen Masse; auf Zusatz von Kälberlab gerinnt sowohl alkalisch als sauer reagirende Milch, auf Zusatz geringer Mengen Säure tritt ebenfalls Gerinnen ein; beim Abdampfen der frischen Milch bildet sich an der Oberfläche eine Haut. Die Bestandtheile der Milch sind Casein, Albumin, Fette (Butter), Milchzucker, Chloralkalien, phosphorsaure Salze der Alkalien und alkalischen Erden und Eisenoxyd.

Der Gehalt an einigen der wichtigeren Bestandtheile in der Milch der Menschen und verschiedener Thiere ist annähernd der folgende:

	Casein.	Fette.	Milchzucker.	Salze.
Frauenmilch	3 bis 4 Proc.	2,5 bis 4 Proc.	3 bis 6 Proc.	0,16 bis 0,25 Proc.
Kuhmilch..	3 „ 4 „	3,3 „ 4,3 „	4 „ 5 „	0,55 „ 0,88 „
Hundemilch	8 „ 14 „	7 „ 12 „	1,5 „ 2,4 „	1,2 „ 2,0 „

In der ersten Zeit nach der Geburt wird eine von der später auftretenden etwas verschiedene Milch gewonnen, die Colostrum genannt ist; sie ist trübe, gelblich, von schleimiger Consistenz und stark alkalischer Reaction, reicher an Salzen, als die gewöhnliche Milch und die Milchkügelchen sind häufig zu grösseren Massen (Colostrumkörper) zusammengeklebt; sie ist reich an Albumin.

§. 649. Speichel. — Er ist ein Gemenge der Absonderungen der Speicheldrüsen und des Mundschleimes und erscheint als farblose, etwas trübe, schwach alkalische, ziemlich zähe und fadenziehende Flüssigkeit ohne Geruch und Geschmack; unter dem Mikroskop lässt er Pflasterepithelium und Schleimkörperchen erkennen. — Er verwandelt Stärkekleister in Zucker und zerlegt das Salicin in Zucker und Saligenin.

Der Parotidenspeichel ist farblos, fadenziehend, reagirt alkalisch, gerinnt nicht beim Erhitzen, enthält Kalium, Natrium und Calcium, gebunden an Kohlensäure, eine organische Substanz, die Ptyalin genannt ist und in ihren Eigenschaften mit dem Natronalbuminat Aehnlichkeit hat; ferner Rhodankalium, Chloralkalien, phosphorsaure Salze und eine weniger flüchtige fette Säure (Capronsäure?).

Das Secret der Submaxillardrüse (vom Hunde) ist sehr schleimig und fadenziehend und reagirt alkalisch.

Der Sublingualspeichel ist noch zäher, fast klebrig, wie Leim.

Der gemischte Speichel enthält etwa 1 Proc. feste Bestandtheile.

§. 650. Magensaft. — Die bei Einführung von Speisen in den Magen von der Magenschleimhaut secernirte Flüssigkeit ist klar, von eigenthümlichem Geruch, salzig-säuerlichem Geschmack, reagirt sauer und besitzt ein sehr niedriges specifisches Gewicht (1,002); beim Kochen trübt sie sich nicht, beim Eintrocknen hinterlässt sie einen bräunlichen, stark sauren, zerfliesslichen Rückstand. Der Magensaft hinterliess beim Verdunsten 1,0 bis 1,5 Proc. festen Rückstand; er enthält die Chlorüre des Kaliums, Natriums, Ammoniums, Calciums, Magnesiums und Eisens, die phosphorsauren Salze des Calciums, Magnesiums und Eisen(oxyd)s, milchsaures Natrium und verliert beim Abdampfen Salzsäure.

Der Magensaft besitzt die Eigenschaft die Proteinsubstanzen zu lösen. Die in ihm vorkommende Substanz, welche diese Metamorphose bewirkt, hat man Pepsin genannt. — Man gewinnt sie aus dem Magensaft durch Neutralisation mit Kalkwasser und Fällen der zur Syrupsdicke eingedampften Flüssigkeit mit Alkohol; oder durch Digestion der Drüsenhaut des Magens mit Wasser, Fällen der Flüssigkeit mit Bleizucker, Zerlegung des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und Fällen der vom Schwefelblei filtrirten Flüssigkeit mit absolutem Alkohol. Der Niederschlag besteht aus weissen Flocken, stellt nach dem Trocknen eine gelbe, gummiartige, wenig hygroskopische Masse dar, löst sich leicht in Wasser, wird aus der Lösung durch Alkohol und überschüssige Mineralsäure, aber nicht durch Kochen gefällt. — Nach dem Ansäuern löst dieses Pepsin Eiweiss in bedeutender Menge auf.

Die aus den Proteinstoffen bei Einwirkung des Magensaftes sich bildenden Substanzen sind Peptone genannt.

Die Lösung derselben im Magensaft dreht die Polarisationsebene nach links (Marcet, Ann. 120, 250).

Zur Darstellung lässt man Eiweiss, Leim u. s. w. bei Körperwärme mit Magensaft in Berührung, kocht nach erfolgter Lösung, verdunstet das Filtrat zur Syrupsconsistenz und fällt mit Alkohol (83 Proc.) die Peptonkalkverbindung, welche noch mit absolutem Alkohol gekocht und mit heissem Aetherweingeist gewaschen werden muss; der Kalk lässt sich durch kohlensaure Alkalien nur theilweise entfernen. — Die Peptone sind weisse, geruchlose Körper, löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist von 83 Proc., röthen Lackmus, verbinden sich leicht mit den Alkalien und Erden, werden nur von Gerbsäure, Sublimat und mit Ammoniak vermischtem Bleizucker, nicht von den übrigen Metallsalzen und von den Mineralsäuren gefällt.

Der Magensaft wirkt nicht verändernd auf Cellulose, Stärke, Gummi, Zucker und, wie es scheint, auch nicht auf die Fette.

§. 651. Pancreatischer Saft. — Das Secret der Pancreas drüse ist eine klare, farblose, schleimige, stark alkalische Flüssigkeit, die beim Schütteln schäumt, sich bei 70° trübt, bei 72° gerinnt, mit Alkohol einen in Wasser löslichen Niederschlag giebt, auch von concentrirten Mineralsäuren und Metallsalzen, nicht von Essigsäure, Milchsäure, verdünnter Salzsäure und Alkalien gefällt wird. — Das spec. Gew. ist 1,010 bis 1,011; feste Bestandtheile sind (im Bauchspeichel des Hundes) 8 bis 10 Proc., von denen 90 bis 92 Proc. aus organischen Substanzen bestehen.

Der pancreatische Saft verwandelt bei 37° Stärke fast sogleich in Zucker und zerlegt die Fette in Säuren und Glycerin; ebenso verhält sich die Lösung des mit Alkohol aus dem Bauchspeichel gewonnenen Niederschlages. Diese Fermentsubstanz ist von den übrigen Proteinstoffen, auch vom Speichelstoff verschieden.

Ausser diesem Ferment kommt im Pankreassaft noch Leucin in grosser Menge, Butalanin, Xanthin, Guanin, Tyrosin, Hypoxanthin, Milchsäure, flüchtige Fettsäuren und kohlensaure Alkalien, Chloralkalien und phosphorsaure Alkalien und alkalische Erden vor.

§. 652. Darmsaft. — Der von den Brunner'schen und Lieberkühn'schen Drüsen im Darme abgesonderte Saft stellt nach der Filtration eine klare, alkalisch reagirende Flüssigkeit dar, die beim Erhitzen nicht gerinnt, auch auf Zusatz von Essigsäure und Ferrocyankalium keinen Niederschlag giebt, auf Zusatz von Alkohol in Wasser leicht lösliche Flocken abscheidet; Säuren fällen die Lösung nicht, essigsaures Blei bringt einen starken Niederschlag hervor. Der Darmsaft scheint die Proteinstoffe lösen und Stärke in Zucker verwandeln zu können.

§. 653. Darminhalt und Excremente. — In den ersten Theilen des Darmes, im Duodenum und Jejunum, ist der Inhalt von noch

beigemengtem Magensaft sauer und erst im Dickdarm wird die alkalische Reaction des Darmsaftes überwiegend. — Unter den löslichen Bestandtheilen des Darminhaltes findet man häufig Zucker, dann geringe Mengen in der Hitze gerinnbarer Proteinsubstanzen, Fett und Gallenbestandtheile, letztere um so mehr auf gleiche Weise wie durch Säuren zerlegt, je weiter man in den Darmcanal hinabsteigt: In der Nähe des Duodenums wird zuweilen noch unzersetzte Galle angetroffen, dann tritt Zerlegung in Glycin, Taurin und Cholsäure ein, welche dann weiter in Choloidinsäure und zuletzt in Dyslysin umgewandelt wird; auch das Gallenpigment wird im Darme zersetzt; Taurin lässt sich noch in den Fäces nachweisen. — Die unlöslichen Bestandtheile des Darminhaltes bestehen wesentlich aus unverdaulichen und unverdauten Speiseresten, wie Fett, Stärkemehlkörner, Muskelfasern, Knochenresten und namentlich Cellulose, welche allen organischen Lösungsmitteln unzugänglich ist; unter dem Mikroskop kann man noch Chlorophyll und unveränderte Spiralgefässe u. s. w. entdecken.

Die Beschaffenheit der Excremente folgt aus der eben erwähnten Zusammensetzung des Darminhaltes. Von Marcet ist in den menschlichen Excrementen noch ein krystallinischer Stoff, das Excretin, entdeckt (siehe unten). In den Excrementen der Säuglinge findet man viel Fett und Casein. — Lösliche Salze sind in der Asche der Excremente nur in geringer Menge enthalten.

§. 654. Excretin, $C_{78}H_{156}SO_2$ (?) (Marcet, Jahresber. 1854, 713; 1857, 565; 1860, 591). — Die menschlichen Fäces werden mit siedendem Alkohol erschöpft, bis sie ihre teigige Beschaffenheit verloren haben; der klare alkoholische Auszug wird nach 12 Stunden mit etwas Kalkmilch und dem gleichen Volum Wasser vermischt, der Niederschlag nach einigen Stunden abfiltrirt und nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Aetherweingeist behandelt, aus welchem bei freiwilligem Verdunsten das Excretin anschiesst und nochmals aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. — Das Excretin besteht aus farblosen, seideglänzenden Nadeln, welche netzartig und büschelförmig vereinigt sind, sich nicht in Wasser, kaum in kaltem Weingeist, leicht in heissem Weingeist und in Aether lösen, beim Kochen mit Wasser zu einem gelben Harze, im trocknen Zustande bei 92° bis 97° schmelzen, dabei einen eigenthümlichen aromatischen Geruch entwickeln und wieder zu einer harzartigen Masse erstarren. Das Excretin besitzt keine Reaction auf Pflanzenfarben, wird beim Kochen mit Alkalien und verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure nicht verändert, mit Salpetersäure zersetzt. Bei der Fäulniss der Excremente zersetzt sich das Excretin nicht. Es wurde nicht in den Excrementen verschiedener Thiere und auch nicht im Blut, der Milz, Leber, Galle, dem Harn und Muskelgewebe des Menschen gefunden.

§. 655. Harn. — Diese von den Nieren abgeschiedene Flüssigkeit entfernt aus dem Organismus die auflöslichen Stoffe, sowohl die zur Metamorphose unbrauchbar gewordenen, als auch die dem Organismus zugeführten und den thierischen Functionen unzuträglichen. Der Harn der Menschen und fleischfressenden Thiere zeigt grosse Uebereın-

stimmung, während beide vom Harn der Pflanzenfresser sehr abweichen. Der Harn der Menschen ist im frischen Zustande meist sauer, klar, gelblich gefärbt, von bitterlich salzigem Geschmack und eigenthümlichem, etwas aromatischem Geruch; er ist reich an Harnstoff und Phosphaten. Der Harn der Pflanzenfresser ist trübe, stark alkalisch, in der Regel reich an Hippursäure und kohlensauren Alkalien, arm an phosphorsauren Salzen.

Unter dem Mikroskop entdeckt man im Harn weniger morphotische Bestandtheile, als in den anderen thierischen Flüssigkeiten; fast immer findet man Plattenepithelien der Harnblase und Harnwege, Schleimkörperchen und im krankhaften Harn, namentlich in der Bright'schen Krankheit, schlauchförmige und cylindrische Röhren (Epithelialüberzug der Bellini'schen Röhren), Blutkörperchen und Faserstoff. Der faule Harn enthält immer Infusorien. — In den Harnsedimenten bemerkt man namentlich amorphes harnsaures Natrium, kugeliges harnsaures Ammonium, prismatische Krystalle von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium und octaedrische Krystalle von oxalsaurem Calcium.

Im Harn gelöst finden sich Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Milchsäure, Kreatinin, Extractivstoffe und Farbstoffe, oxalsaures Calcium, phosphorsaure Alkalien und alkalische Erden, Chloralkalien, Schwefelsäure u. s. w. Seltenere Bestandtheile sind Allantoin, Zucker, Albumin, Cystin, Xanthin, Tyrosin, Leucin, Gallensäuren, Gallenfarbstoffe u. s. w.

Die saure Reaction des Harns rührt in der Regel von saurem phosphorsaurem Natrium her, zuweilen auch von freier Säure (Hippursäure). Bei normalem Harn nimmt die saure Reaction durch Umwandlung des Farbstoffs an der Luft in Essigsäure oder Milchsäure zu; das diese Umsetzung bewirkende Ferment ist der Schleim und durch Entfernung desselben, z. B. durch Abfiltriren, oder durch Zusatz von Alkohol oder Aufkochen des Harns kann die Säurebildung, wie jede andere Gährung, verhindert werden. Im Zusammenhange mit der Zunahme der sauren Reaction steht die Ausscheidung des gewöhnlichsten Harnsediments, des sauren harnsauren Natriums. Nach 2 bis 3 Wochen hat die Bildung der freien Säure ihren höchsten Grad erreicht, sie verschwindet allmälig wieder und nach 6 bis 8 Wochen tritt alkalische Reaction ein, der Harn fängt an zu stinken, unter dem Mikroskop bemerkt man Infusorien oder Pilze und im Sedimente jetzt phosphorsaures Ammonium-Magnesium und harnsaures Ammonium.

Bei einer 20° übersteigenden Temperatur oder in unreinen Gefässen tritt die alkalische Reaction häufig schon viel früher ein, ja in pathologischen Zuständen kann der Harn schon in der Blase alkalisch reagirend werden.

Die Stoffe, welche nicht als Nahrungsmittel verwerthet werden und mit den Materien des Thierkörpers keine unlöslichen Verbindungen eingehen, findet man in der Regel kurze Zeit nach der Einführung in den Körper im Harn wieder. Es sind dieses Salpeter, Borax, Jodkalium, kohlensaure Alkalien u. s. w.; Schwefelalkalien treten im Harn

als schwefelsaure Salze auf. Jodkalium kann man im Harn schon 4 bis 10 Minuten nach dem Genuss nachweisen. Die meisten organischen Säuren findet man unverändert im Harn wieder, z. B. Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Camphersäure, Gallussäure, Anissäure u. s. w.; aber Gerbsäure verwandelt sich in Gallussäure, Benzoesäure und Zimmtsäure in Hippursäure, Nitrobenzoesäure in Nitrohippursäure, Salicylsäure in Salicylursäure u. s. w. — Neutrale Alkalisalze der Pflanzensäure treten im Harn als kohlensaure Salze auf. Chinin wird unverändert durch den Harn wieder abgeschieden. Salicin geht in salicylige Säure über. Viele Farb- und Riechstoffe lassen sich im Harn wieder nachweisen.

Die Menge des Harns, welche in einer bestimmten Zeit abgeschieden wird, ist natürlich sehr variirend nach dem Individuum, nach der Nahrung, namentlich nach der Menge des genommenen Getränks u. s. w. Die meisten Angaben über die von Erwachsenen bei gewöhnlicher Lebensweise abgeschiedene Harnmenge liegen zwischen 1200 und 3000 Cc. in 24 Stunden.

Um ein ungefähres Bild der Zusammensetzung des Harns zu geben, welches zugleich den Einfluss der Nahrungsmittel auf die Harnbestandtheile andeutet, mögen hier noch einige von Lehmann ausgeführte Analysen angegeben werden.

In 24 Stunden wurden ausgeschieden:

	Feste Stoffe. Gr.	Harnstoff. Gr.	Harnsäure. Gr.	Extractivstoffe und Salze. Gr.
bei gemischter Kost	67,82	32,50	1,18	12,74
„ animalischer Kost ...	87,44	53,20	1,48	7,31
„ vegetabilischer Kost.	59,24	22,48	1,02	19,17
„ stickstofffreier Kost .	41,68	15,41	0,73	17,13

Register.

Absynthin 1202.
Acetal 280.
Acetaldehyd 277.
Acetamid 270.
Acetamin 295.
Acetanilin 756.
Acetone 70. 292. 294.
Acetonitril 385.
Acetonsäure 296.
Acetosalicyl 930.
Acetylamin 451.
Acetyl-Benzalanin 895.
Acetylbromür 268.
Acetylchlorür 267.
Acetylhyperoxyd 255.
Acetyljodür 268.
Acetyl-Salicylsäure 912.
Achilleasäure 1105.
Aconitin 1195.
Aconitsäure 513.
Acrolein 462.
Acrylsäure 457.
Adipinsäure 430.
Aepfelsäure 487.
Aequivalentgewicht 3.
Aesculetin 617.
Aesculin 616.
Aether 80. 128.
Aether anaestheticus 164.
Aetherische Oele 1002.
Aether des Phenylalkohols 717.
Aetherschweflige Säuren 149.
Aethertheorieen 133.
Aether, zusammengesetzte 81. 144. 256.
Aethionsäure 314.
Aethyl 223.
Aethylaceton 300.
Aethyläther 135. 827.
Aethylalkohol 116.
Aethylamin 177.
Aethyl-Amyl 224.
Aethylanilin 749.
Aethylbisulfür 141.
Aethylbromür 166.
Aethyl-Butyl 224.
Aethyl-Butyral 301.
Aethylchlorür 163.
Aethylen 328.
Aethylenbromür 322.
Aethylenchlorür 322.
Aethylendiphenyldiamin 754.
Aethylenjodür 322.
Aethylglycolalkohol 309.
Aethyliden-Oxychlorür 279.
Aethyljodür 168.
Aethylkakodyl 196.
Aethylmercaptan 139.
Aethylnitrit 169.
Aethylotrithionsäure 216.
Aethylphosphorige Säure 154.
Aethyl-Phosphorsäure 153.
Aethylschwefelsäure 147.
Aethylschweflige Säure 151.
Aethyltoluidin 751.
Aethylwasserstoff 218.
Agrostemmin 1201.
Alanin 343.
Alanine 340. 873.
Albumin 1237.
Aldehydammoniake 287.
Aldehyde 70. 273. 842.
Alizarin 1073.
Alkalien, Einwirkung derselben 103.
Alkalimetalle, Einwirkung derselben 105.
Alkaloide 1124.
Alkannaroth 1202.
Alkohole 79. 775.
Alkoholometer 120.
Alkoholradicale, sogenannte 220.
Allantoin 415.
Allophansäure 362.
Alloxan 410.
Alloxansäure 410.
Alloxantin 411.
Allyl 455.
Allyläther 829.
Allylalkohol 444.
Allylamine 450.
Allylbromür 454.
Allylchlorür 454.
Allyljodür 454.

Allylmercaptan 446.
Allyloxyd 446.
Aloe 1088.
Aloetinsäure 1089.
Aloin 1088.
Amalinsäure 422.
Amarin 859.
Amaron 858.
Ambrain 1202.
Ameisensäure 232.
Ameisensäure - Aethyläther 261.
Ameisensäure - Amyläther 264.
Ameisensäureanhydrid 254.
Ameisensäure - Methyläther 259.
Amidbasen 91. 175. 727.
Amide 86. 269.
Amidobenzoesäure 878.
Amidocuminsäure 883.
Amidotoluylsäure 883.
Aminbasen 91.
Aminsäuren 89.
Ammelid 405.
Ammelin 405.
Ammoniak, Einwirkung desselben 104.
Ammoniakgummi 1040.
Ammoniumbasen 93. 183. 754.
Ammoniumbinitracetonitril 392.
Ampelinsäure 918.
Amygdalin 601.
Amygdalinsäure 602.
Amyl 224.
Amyläther 137. 829.
Amylalkohol 125.
Amylamin 179.
Amylanilin 750.
Amylbisulfür 141.
Amylbromür 167.
Amylchlorür 165.
Amylen 330.
Amylenbromür 324.
Amylglycolalkohol 312.
Amyljodür 168.
Amylmercaptan 140.
Amylnitrit 170.
Amylphosphorige Säure 155.
Amylphosphorsäure 154.
Amylschwefelsäure 147.
Amylschweflige Säure 152.
Amylsulfür 141.
Amyl - Triäthylammonium 185.
Amylurethan 353.
Amylwasserstoff 219.
Amyrin 1036.
Anacardsäure 1103.
Analyse 24.
Anchietin 1202.
Anemonin 1203.
Anethol 948.
Angelicaaldehyd 463.
Angelicasäure 458.
Anhydride 79. 252. 821.
Anilein 735.
Anilide 758.
Anilide der Aepfelsäure 767.
Anilide der Bernsteinsäure 765.
Anilide der Citraconsäure 769.
Anilide der Citronensäure 771.
Anilide der einbasischen Säuren 758.
Anilide der dreibasischen Säuren 771.
Anilide der Itaconsäure 769.
Anilide der Kohlensäure 761.
Anilide der Korksäure 766.
Anilide der Oxalsäure 763.
Anilide der Pyroweinsäure 768.
Anilide des Schwefelkohlenstoffs 761.
Anilide der Schwefelsäure 759.
Anilide der Weinsäure 767.
Anilide der zweibasischen Säuren 759.
Anilin 729.
Anilocyansäure 718.
Anilsäure 905.
Anisalanin 944.
Anisaldehyd 947.
Anisalkohol 938.
Anisamid 943.
Anisamin 939.
Anisaminsäure 944.
Anishydramid 947.
Anisidin 715.
Anisin 948.
Anisoin 949.
Anisol 714.
Anisolschweflige Säure 917.
Anissäure 939.
Anissäureanhydrid 943.
Anisursäure 946.
Anisylchlorür 943.
Anisylige Säure 947.
Antiarharz 1039.
Antiarin 1203.
Antimonäthyl 198.
Antimonamyl 200.
Antimonbasen 196.
Antimonmethyl 198.
Anthracen 1076.
Anthranilsäure 922.
Apfelsinenöl 1021.
Apiin 598.
Apophyllensäure 1162.
Arabin 582.
Arabisches Gummi 584.
Arachinsäure 251.
Arachinsäure-Aethyläther 264.
Arachinsäure - Amyläther 265.
Arachinsäure - Methyläther 260.
Arbol-a-brea-Harz 1036.

Arbutin 607.
Aricin 1181.
Arnicin 1203.
Aromatische Verbindungen 694.
Arsenbasen 189.
Arsenbimethyl 190.
Arsenmonomethylbichlorid 194.
Arsenmonomethylsäure 194.
Asa foetida 1041.
Asaron 1203.
Asclepion 1204.
Asparagin 490.
Asparaginsäure 491.
Asphalt 1085.
Assamar 580.
Athamantin 692.
Atomgewicht 3.
Atomzahlen 4.
Atomzahlen, Gesetz der paaren 13.
Atropin 1193.
Ausdehnung durch Wärme 49.
Axinsäure 1124.
Azoanisalanin 945.
Azobenzalanin 880.
Azobenzid 788.
Azobenzil 868.
Azobenzoid 858.
Azobenzoidin 858.
Azobenzoyl 858.
Azodinitrophenol 710.
Azomarsäure 1033.
Azonaphtylamin 1071.
Azonitrophenol 709.
Azoxybenzid 787.
Azophenylamin 741.
Azotalalanin 883.

Baldrianöl 1001.
Basicität 5.
Basilicumcampher 1028.
Bassoragummi 584.
Bdellium 1037.
Bebeerin 1192.
Bebeerinsäure 1105.
Benzalanin 878.
Benzaldehyd 844.
Benzamid 837.
Benzaminsäure 878.
Benzanilid 841.
Benzhydramid 858.
Benzidin 789.
Benzil 866.
Benzilam 869.
Benzilim 869.
Benzilsäure 867.
Benzimid 851.
Benzin 783.
Benzlactinsäure 884.
Benzoeharz 1038.
Benzoesäure 807.
Benzoesäureanhydrid 823.
Benzoesäure-Phenyläther 830.
Benzoglycolsäure 896.
Benzohelicin 604.
Benzoin 865.
Benzoinam 868.
Benzoinamid 868.
Benzol 783.
Benzolameisensäure 851.
Benzolon 856.
Benzoloxyjodür 848.
Benzolschweflige Säure 848.
Benzomilchsäure 897.
Benzonitril 724.
Benzophenon 871.
Benzosalicyl 931.
Benzostilbin 856.
Benzoweinsäure 818.
Benzoyläthylür 872.
Benzoylanilid 856.
Benzoylazotid 857.
Benzoylbromür 835.
Benzoylchlorür 833.
Benzoylcyanür 835.
Benzoyljodür 835.
Benzoylmethylür 872.
Benzoyl-Salicylsäure 912.
Benzoylsuperoxyd 825.
Benzoylsupersulfid 825.
Benzoylureid 857.
Benzursäure 888.
Benzyläther 776.
Benzylalkohol 776.
Benzylchlorür 777.
Benzylcyanür 726.
Berberin 1190.
Bergamottöl 1021.
Bernstein 1047.
Bernsteinöl 1024.
Bernsteinsäure 428.
Bernsteinsäureäther 436.
Betaorcin 663.
Betulin 1037.
Bezoarsäure 649.
Biacetamid 271.
Biäthylamin 180.
Biäthyl-Amylamin 182.
Biäthylanilin 752.
Biäthylcyanursäure 397.
Biäthylendiphenyldiamin 755.
Biäthyl-Phosphorsäure 153.
Biäthyltoluidin 753.
Biamidobenzoesäure 882.
Biamine 754.
Biamylamin 180.
Biamylanilin 753.
Biamylphosphorige Säure 155.
Bibenzalanin 882.
Bibenzaminsäure 882.
Bibenzolimid 857.
Bibromallylamin 324.
Bibromessigsäure 239.
Bibromnitroacetonitril 391.
Bicetylanilin 753.
Bichloraceton 296.
Bichlorbenzoesäure 813.
Bichlorsalylsäure 813.
Bicinnamylamin 966.
Biliphäin 1120.
Biliverdin 1120.
Bimethylamin 180.
Bimethylarsin 190.

Bimethylphosphorsäure 153.
Bindegewebe 1263.
Binitroäthylsäure 215.
Binitrobenzol 786.
Binitrobenzoesäure 815.
Binitromethylsäure 215.
Biopiammon 1166.
Bioxymethylen 321.
Bipyromucamid 532.
Birkenharz 1037.
Birkenöl 1024.
Bisulfanisolsäure 943.
Bisulfoätholsäure 317.
Bisulfoanthranilsäure 924.
Bisulfobenzolsäure 801.
Bisulfobichlorhydrochinonsäure 683.
Bisulfohydrochinonsäure 687.
Bisulfometholsäure 316.
Bisulfonaphtalinsäure 1062.
Bisulfopropiolsäure 317.
Bisulfosäuren 315.
Bithiobenzolsäure 790.
Bittermandelöl 844.
Biuret 362.
Bixin 1204.
Blausäure 374.
Bleiäthyl 205.
Bleibasen 205.
Blut 1266.
Blutfibrin 1247.
Blutlaugensalz 379.
Boheasäure 660.
Boloretin 1046.
Borneen 999.
Borneocampher 986.
Borneol 986.
Borsäureäther 156.
Borsäure-Aethyläther 156.
Borsäure-Amyläther 156.
Borsäure-Methyläther 156.
Brassicasäure 461.
Brean 1039.
Breidin 1036.
Brein 1036.
Brenzcatechin 651.
Brenzmorinsäure 651.
Brenzterebinsäure 458.
Brenztraubensäure 506.
Brenzweinsäure 507.
Bresilin 1204.
Brom, Einwirkung desselben 94.
Brom, quantitative Bestimmung desselben 42.
Bromäthyliden 279.
Bromal 282.
Bromallylbromür 323.
Bromanilin 738.
Brombenzoesäure 813.
Bromessigsäure 238.
Bromitonsäure 518.
Bromkohlenstoff, einfach 454.
Bromoform 166.
Bromotriconsäure 518.
Bromoxoform 513.
Brompikrin 166.
Brompropylen 454.
Brompropylenbromür 323.
Bromsalicylsäure 904.
Bromüre 72. 165. 266.
Brucin 1186.
Bryoidin 1036.
Bryonin 636.
Butalanin 343.
Butaldehyd 283.
Butaldehydammoniak 291.
Butlactinsäure 339.
Butteressigsäure 244.
Buttersäure 243.
Buttersäureanhydrid 255.
Buttersäure-Aethyläther 263.
Buttersäure-Amyläther 264.
Buttersäure-Methyläther 260.
Butyl 224.
Butyläther 136.
Butylalkohol 124.
Butylamin 178.
Butyl-Amyl 225.
Butylbromür 166.
Butyl-Butyron 301.
Butyl-Caproyl 225.
Butylchlorür 165.
Butylen 330.
Butylenbromür 324.
Butylenchlorür 324.
Butylglycolalkohol 312.
Butyljodür 168.
Butylmercaptan 139.
Butylschwefelsäure 147.
Butylwasserstoff 219.
Butyral 283.
Butyramid 272.
Butyron 301.
Butyronitril 386.
Butyrylchlorür 268.
Butyryljodür 268.
Buxin 1193.

Caffein 421.
Caincasäure 619.
Cajeputöl 988.
Callutannsäure 659.
Camphen 1010.
Campher 988.
Campher, künstlicher 1013.
Campher, von Iris florentina 1029.
Campheröl 999.
Camphersäure 992.
Camphersäureanhydrid 995.
Camphilen 1010.
Camphin 999.
Camphinsäure 992.
Camphokreosot 991.
Camphol 986.
Campholen 998.
Campholsäure 992.
Camphoresin 991.
Camphyl 999.
Cantharidin 1204.

Caprinaldehyd 286.
Caprinamid 273.
Caprinsäure 248.
Caprinsäure-Aethyläther 263.
Caprolen 330.
Capron 302.
Capronalkohol 126.
Capronitril 387.
Capronsäure 246.
Capronsäureanhydrid 255.
Capronsäure-Aethyläther 263.
Capronsäure-Amyläther 265.
Capronsäure-Methyläther 260.
Caproyl 224.
Caprylaldehyd 286.
Caprylalkohol 126.
Caprylamin 179.
Caprylbromür 167.
Caprylchlorür 165.
Caprylen 330.
Capryljodür 168.
Caprylon 302.
Caprylsäure 247.
Caprylsäureanhydrid 255.
Caprylsäure-Aethyläther 263.
Caprylsäure-Methyläther 260.
Caprylschwefelsäure 148.
Capsulaescinsäure 617.
Caramel 578.
Caramelan 578.
Caramelen 579.
Caramelin 579.
Carbamid 353.
Carbaminsäure 352.
Carbimid 392.
Carbohydrochinonsäure 686.
Carbolsäure 699.
Carbonylchlorür 351.
Carbopyrolsäure 533.
Carbostyril 963.
Carbothialdin 290.
Carbotriphenyltriamin 757.
Carbylsulfat 314.
Cardol 1104.
Carminsäure 1123.
Carmufelsäure 1088.
Carotin 1204.
Carthamin 1207.
Carvacrol 1025.
Carven 1025.
Carvol 1025.
Caryophyllin 1208.
Cascarillin 1208.
Casein 1245.
Castorin 1208.
Catechin 655.
Catechugerbsäure 656.
Catechusäure 655.
Cathartin 1208.
Cellulose 591.
Cerebrin 1264.
Ceroten 331.
Cerotinsäure 251.
Cerotinsäure-Aethyläther 264.
Cerylalkohol 127.
Ceten 331.
Cetrarsäure 171.
Cetyläther 137. 829.
Cetylalkohol 126.
Cetylanilin 750.
Cetylbromür 167.
Cetylchlorür 165.
Cetyljodür 169.
Cetylmercaptan 140.
Cetylschwefelsäure 148.
Cetylsulfür 141.
Chelerythrin 1197.
Chelidonin 1197.
Chelidonsäure 1091.
Chelidoninsäure 1093.
Chelidoxanthin 1209.
Chemie, Definition der organischen 1.
Chemie, System der 2.
Chimaphilin 1209.
Chinagerbsäure 657.
Chinaroth 657.
Chinasäure 674.
Chinicin 1176.
Chinid 676.
Chinidin 1175.
Chinin 1170.
Chinolin 1131.
Chinon 677.
Chinongruppe 673.
Chinovasäure 619.
Chinovin 619.
Chitin 1259.
Chlor, Einwirkung desselben 94.
Chlor, quantitative Bestimmung desselben 42.
Chloracetamid 271.
Chloraceten 279.
Chloräthyliden 279.
Chloral 281.
Chloralid 282.
Chlorameisensäure-Aethyläther 261.
Chlorameisensäure-Amyläther 264.
Chlorameisensäure-Methyläther 259.
Chloranil 679.
Chloranil-Acetylperchlorhydrochinon 690.
Chloranil-Aethylperchlorhydrochinon 689.
Chloranilin 737.
Chloranilsäure 681.
Chlorazol 1228.
Chlorbenzoesäure 811.
Chlorbenzol 845.
Chlorcyan 400.
Chlorcumol 870.
Chlorcyanamid 405.
Chlorelayl 453.
Chloride, Einwirkung verschiedener 102.
Chlorkohlensäure-Aethyläther 261.
Chlorkohlensäure-Amyläther 264.

Chlorkohlensäure-Methyläther 259.
Chlorkohlenstoff, anderthalb 164.
Chlorkohlenstoff, einfach 454.
Chlorkohlenstoff, zweifach 162.
Chloroform 161.
Chlorophyll 1209.
Chloroxethose 136.
Chloroxynaphtalinsäure 1072.
Chlorpikrin 162.
Chlorpropionsäure 242.
Chlorpropylen 454.
Chlorsalicylsäure 904.
Chlorsalylsäure 811.
Chlorüre 72. 160. 266.
Chlorzimmtsäure 960.
Cholacrol 1115.
Cholesterin 1116.
Cholesterinsäure 1115.
Cholesterilin 1119.
Cholesterilon 1120.
Cholestrophan 422.
Choloidansäure 1115.
Choloidinsäure 1110.
Cholonsäure 1112.
Cholsäure 1108.
Chondrin 1253. 1255.
Chromsäure, Einwirkung derselben 97.
Chrysaminsäure 1089.
Chrysanissäure 715.
Chrysen 1077.
Chrysophansäure 670.
Chylus 1270.
Cimitinsäure 1124.
Cinaeben 1026.
Cinchonicin 1180.
Cinchonidin 1180.
Cinchonin 1176.
Cinchovatin 1181.
Cinnamein 959.
Cinnameid 962.
Cinnamol 952.
Cinnamolschweflige Säure 965.
Cinnamylchlorür 962.
Cissampelin 1196.
Citraconsäure 515.
Citrilen 1020.
Citron 1020.
Citronenöl 1020.
Citronensäure 509.
Cnicin 1210.
Cobaltidcyanwasserstoffsäure 382.
Cocain 1195.
Cocculin 1220.
Codein 1154.
Colchicin 1200.
Collidin 774.
Colocynthin 836.
Colophan 1040.
Colophen 1010.
Colophon 1034.
Colostrum 1272.
Columbin 1211.
Columbosäure 1105.
Comensäure 521.
Conchiolin 1261.
Coniin 1137.
Convallarin 636.
Convolvulin 624.
Convolvulinol 625.
Convolvulinolsäure 625.
Convolvulinsäure 624.
Conydrin 1139.
Copaivabalsam 1034.
Copaivaöl 1023.
Copaivasäure 1034.
Copal 1035.
Copalöl 1024.
Corianderöl 988.
Corydalin 1198.
Cotarnin 1162.
Cresol 721.
Cressylalkohol 721.
Cressylcyanür 726.
Crocetin 627.
Crocin 627.
Crotonol 483.
Crotonöl 483.
Crotonsäure 457.
Cubebenöl 1023.
Cubebin 1211.
Cumalanin 883.
Cumanilid 842.
Cumaramin 968.
Cumarin 967.
Cumarsäure 968.
Cumidin 746.
Cuminaldehyd 869.
Cuminalkohol 778.
Cuminamid 841.
Cuminamin 779.
Cuminaminsäure 883.
Cuminol 869.
Cuminsäure 820.
Cuminsäureanhydrid 824.
Cuminsäure-Phenyläther 832.
Cuminursäure 894.
Cumol 794.
Cumolactinsäure 885.
Cumonitril 726.
Cumyl 871.
Cumylchlorür 836.
Curarin 1201.
Curcumin 1211.
Cyamelid 393.
Cyamelursäure 406.
Cyan 372.
Cyanäthin 386.
Cyanäthyl 385.
Cyanallyl 456.
Cyanamide 402.
Cyanamyl 387.
Cyananilin 742.
Cyanbenzoesäure 814.
Cyanbutyl 386.
Cyancetyl 387.
Cyanmetalle 377.
Cyanmethyl 385.
Cyanosalicyl 930.
Cyanpropyl 386.
Cyansäure 392.
Cyansalicylige Säure 930.
Cyanuramide 403.
Cyanursäure 395.
Cyanüre 74.

Cyanüre der Alkohole 383. 724.
Cyanwasserstoffsäure 374.
Cyclamin 620.
Cyclamiretin 621.
Cymen 794.
Cymidin 747.
Cymol 794.
Cynen 1026.
Cystin 418.

Damalursäure 461.
Dammaran 1036.
Dammarharz 1036.
Dammarsäure 1036.
Dampfdichte, Bestimmung derselben 60.
Daphnetin 621.
Daphnin 621.
Darmsaft 1273.
Datiscetin 607.
Datiscin 606.
Daturin 1193.
Delphinin 1200.
Destillation, trockne 1084.
Dextrin 590.
Di-, siehe Bi-.
Dialuramid 412.
Dialursäure 412.
Diastase 591.
Diaterebinsäure 1018.
Digitalin 630.
Digitalinsäure 1105.
Digitalretin 631.
Dilatometer 49.
Disacryl 462.
Disacrylharz 462.
Döglingsäure 461.
Doppeläther 137.
Drachenblut 1061.
Dreifach-Bromallyl 323.
Dulcit 573.
Dulcitan 573.
Dumasin 300.
Dyslysin 1110.

Eichenrindengerbstoff 660.
Einsäurige Alkohole 698.
Eisenoxydul, Einwirkung desselben 103.
Elaidinsäure 461.
Elaldehyd 278.
Elastisches Gewebe 1263.
Elaterin 1211.
Elayl 328.
Elaylbromür 322.
Elaylchlorür 322.
Elayljodür 322.
Elaylsulfür 313.
Electrolyse 109.
Elemiharz 1037.
Elemiöl 1024.
Ellagsäure 649.
Emetin 1201.
Emulsin 1255.
Enodylaldehyd 286.
Erdharz von Baku 1046.
Ergotin 1211.
Ericinol 627.
Ericolin 627.
Erucasäure 461.
Erythrin 666.
Erythroglycin 577.
Erythromannit 577.
Erythrosin 1236.
Essigsäure 234.
Essigsäureanhydrid 254.
Essigsäure-Aethyläther 261.
Essigsäure-Amyläther 264.
Essigsäure-Butyläther 264.
Essigsäure-Capryläther 265.
Essigsäure-Cetyläther 265.
Essigsäure-Methyläther 259.
Euchron 1096.
Euchronsäure 1096.
Eugensäure 1086.
Euphorbiumharz 1037.
Euthiochromsäure 683.
Euxanthinsäure 1098.
Euxanthon 1099.
Everninsäure 668.
Evernsäure 668.
Excremente 1273.
Excretin 1274.

Fäulniss 107.
Fermentöle 1029.
Ferridcyanwasserstoffsäure 381.
Ferrocyanwasserstoffsäure 379.
Fette 480.
Fibroin 1251.
Fichtelit 1046.
Filixsäure 1105.
Flaveanwasserstoffsäure 373.
Flavin 872.
Flavindin 985.
Flechtenstoffe 660.
Fleisch 1264.
Fleischfibrin 1249.
Flüchtige Oele 1002.
Formal 115.
Formeln, Ermittelung derselben aus den Resultaten der Analyse 45.
Formeln, rationelle 13.
Formomethylal 281.
Formonetin 623.
Formylaceton 294.
Formylaldehyd 277.
Formylamid 270.
Formyldiphenyldiamin 756.
Frangulin 1212.
Fraxetin 618.
Fraxin 617.
Fruchtzucker 564.
Fuchsin 735.
Fucusol 532.
Fulminursäure 389.
Fumarsäure 493.
Furfuramid 532.
Furfurin 532.

Furfurol 530.
Fuselöl 125.

Gährung 107.
Gährung, weinige 120.
Gährungstheorieen 123.
Gäidinsäure 459.
Galbanum 1041.
Galläpfelgerbsäure 638.
Galle 1121.
Gallenblasenschleim 1252.
Gallenfarbstoffe 1120.
Gallensäuren 1107.
Gallhuminsäure 648.
Gallussäure 643.
Gardenin 1037.
Gaultheriaöl 909.
Gaultherilen 1022.
Gehirn 1264.
Gentianasäure 1100.
Gentianin 1100.
Gerbsäuren 637.
Glaucin 1199.
Glaucopikrin 1198.
Glaukomelansäure 650.
Globularin 636.
Globulin 1241.
Glucinsäure 581.
Glucoside 599.
Glutin 1254.
Glyceramin 480.
Glyceride 469.
Glycerin 466.
Glycerinsäure 485.
Glycocholsäure 1111.
Glycocoll 342.
Glycogen 564.
Glycolalkohole 304. 307.
Glycolaminsäuren 340.
Glycolsäure 334.
Glycosin 443.
Glycyrrhetin 635.
Glycyrrhizin 635.
Glyoxal 442.
Glyoxalin 443.
Glyoxylsäure 441.
Gomartöl 1022.
Graphitsäure 1102.
Gratiolin 635.
Gratiosolin 636.
Guajacen 1081.
Guajacharz 1081.
Guajacharzsäure 1082.
Guajacol 1081.
Guajacsäure 1082.
Guanin 417.
Gummi 582.
Gummi-Gutt 1042.
Gummilack 1040.
Gutta-Percha 1044.
Gyrophorsäure 669.

Hamathionsäure 1098.
Hämatein 1214.
Hämatin 1268.
Hämatoidin 1270.
Hämatokrystallin 1242.
Hämatoxylin 1213.
Harmalin 1146.
Harmin 1147.
Harn 1274.
Harnsäure 407.
Harnstoff 353.
Harnstoffe, gepaarte 358.
Harze 1031.
Harze, fossile 1045.
Harz von Xantorrhoea hastilis 1038.
Hederinsäure 1106.
Hefe 121.
Helenen 1215.
Helenin 1214.
Helianthsäure 1106.
Helicin 603.
Helicoidin 604.
Hemipinsäure 1166.
Hesperidin 1215.
Hipparaffin 894.
Hipparin 893.
Hippursäure 888.
Hitze, Einwirkung derselben 105.
Holzfaser 591.
Holzgeist 114.
Homocuminsäure 821.
Honigsteinsäure 1093.
Hopfenöl 1024.
Hornsubstanz 1250.
Huminstoffe 599.
Hydrindin 985.
Hydrine 468.
Hydrobenzamid 853.
Hydrobenzil 867.
Hydrocarotin 1206.
Hydrochinon 685.
Hydrochinon, grünes 688.
Hydrocinnamid 965.
Hydrocyanaldin 291.
Hydrosalicylamid 929.
Hyocholsäure 1113.
Hyodyslysin 1113.
Hyoglycocholsäure 1113.
Hyoscyamin 1194.
Hypogäsäure 459.
Hypoxanthin 417.

Jalappin 625.
Jalappinol 626.
Jalappinolsäure 626.
Jalappinsäure 625.
Icicaharz 1039.
Icican 1040.
Idrialin 1046.
Jervin 1190.
Igasurin 1189.
Igasursäure 1106.
Ilixanthin 615.
Imabenzil 868.
Imasatin 979.
Imesatin 979.
Imidbasen 92. 179. 748.
Imide 88.
Imperatorin 693.
Indelibrom 980.
Indican 634.
Indigblau 971.
Indigblauschwefelsäure 975.
Indiglucin 635.
Indigo 969.
Indigsäure 905.
Indigweiss 973.
Indin 984.
Indirubin 634.

Inosinsäure 420.
Inosit 574.
Insolinsäure 936.
Inulin 589.
Jod, Einwirkung desselben 94.
Jod, quantitative Bestimmung desselben 42.
Jodessigsäure 239.
Jodoform 167.
Jodpropylen 454.
Jodsalicylsäure 905.
Jodüre 72. 167. 266.
Ipecacuanhasäure 659.
Ipomsäure 626.
Isäthionsäure 314.
Isamid 980.
Isamsäure 980.
Isatan 983.
Isatimid 981.
Isatin 975.
Isatinschweflige Säure 981.
Isatyd 982.
Isocyansäure 389.
Isomerie 14.
Isonitrophenylalkohol 703.
Isopurpursäure 711.
Isoterebenthen 1009.
Isoweinsäure 503.
Itaconsäure 514.

Kämpferid 1216.
Kaffeegerbsäure 658.
Kaffeesäure 659.
Kakodyl 190.
Kakothelin 1188.
Kalium-Aethyl 216.
Kamillenöl 991.
Kapnomor 1084.
Kautschin 1025.
Kautschuk 1042.
Kieselsäureäther 155.
Kieselsäure-Aethyläther 155.
Kieselsäure-Amyläther 156.
Kino 956.
Kleber 1258.
Knallquecksilber 388.
Knallsäure 387.
Knallsilber 388.
Knoblauchöl 446.
Knochen 1262.
Knorpel 1263.
Kohlenoxyd 346.
Kohlensäure 348.
Kohlenstoff, quantitative Bestimmung desselben 25.
Kohlenwasserstoffe 70. 217. 220. 324. 780.
Korksäure 431.
Kramersäure 1106.
Kreatin 418.
Kreatinin 419.
Kreosot 1079.
Kresotinsäure 918.
Krokonsäure 347.
Kryptidin 1134.
Krystallform 46.
Kümmelöl 1025.
Kussin 1216.
Kyaphenin 726.

Lackmus 663.
Lactid 339.
Lactinsäure 884.
Lactose 558.
Lactucasäure 1217.
Lactucin 1216.
Lactucon 1216.
Ladanum 1039.
Laurinaldehyd 287.
Laurinsäure 248.
Laurinsäure-Aethyläther 263.
Lauron 303.
Lavendelöl 1021.
Leber 1122.
Lecanorsäure 663.
Leditannsäure 659.
Legumin 1256.
Leim 1253. 1254.
Leimzucker 342.
Leinöl 484.
Leinölsäure 463.
Lepargylsäure 432.
Lepidin 1131.
Lethal 126.
Leuchtgas 1084.
Leucin 344.
Leucinsäure 340.
Leucinsäurenitril 1236.
Leukolin 1131.
Leukophyll 1210.
Lichenin 590.
Lichenstearinsäure 672.
Licht, Einwirkung desselben 109.
Licht, Polarisation desselben 47.
Lilacin 1217.
Limettöl 1021.
Limettsäure 1027.
Limonin 1217.
Linin 1217.
Lipinsäure 430.
Liriodendrin 1217.
Lithium-Aethyl 216.
Lithofellinsäure 1116.
Lophin 860.
Lorbeeröl 1022. 1027.
Luteolin 614.
Lutidin 774.
Lycopodienbitterstoff 1217.
Lycoresin 1218.
Lycostearon 1218.
Lymphe 1271.

Magensaft 1272.
Majoranöl 1028.
Maleinsäure 492.
Malonsäure 427.
Malzzucker 564.
Mandelsäure 851.
Mandarinöl 1021.
Mangostin 1218.
Mannid 569.
Mannit 566.
Mannitan 568.
Margaramid 273.

Margarinsäure 250.
Margaronitril 387.
Masopin 1038.
Mastix 1039.
Maynasharz 1040.
Meccabalsam 1038.
Meconin 1163.
Meconsäure 518.
Medullinsäure 1124.
Meisterwurzöl 1028.
Melamin 404.
Melampyrit 573.
Melanilin 743.
Melen 331.
Melezitose 556.
Melissinsäure 251.
Melitose 557.
Mellithsäure 1093.
Mellongruppe 405.
Menaphtalidin 1067.
Menaphtylamin 1067.
Menispermin 1199.
Menthen 1002.
Mercaptane 137.
Mesaconsäure 517.
Mesitylen 299.
Mesityloxyd 298.
Mesitylschwefelsäure 297.
Mesoxalsäure 412.
Metaceton 300.
Metacrolein 463.
Metagallussäure 648.
Metaldehyd 278.
Metamorphin 1168.
Metamorphosen, chemische 15.
Metamorphosen organischer Verbindungen 93.
Metanaphtalin 1076.
Metanethol 949.
Metapectin 597.
Metapectinsäure 598.
Metastyrol 954.
Metaterebenthen 1009.
Metaweinsäure 502.
Methal 126.
Methionsäure 316.
Methyl 223.
Methylaceton 299.
Methyl-Aether 134. 827.
Methyl-Aethyl-Amylamin 182.
Methylal 115. 281.
Methylalkohol 114.
Methylamin 176.
Methylanilin 749.
Methyl-Biäthyl-Amylammonium 185.
Methylbisulfür 141.
Methylbromür 165.
Methyl-Butyral 301.
Methyl-Butyron 301.
Methylchlorür 160.
Methylenjodür 321.
Methylglycolalkohol 308.
Methyljodür 167.
Methylmercaptan 139.
Methylnitrit 169.
Methylodithionsäure 215.
Methyl-Oenanthol 302.
Methylphosphorige Säure 154.
Methylschwefelsäure 146.
Methylschweflige Säure 150.
Methylselenige Säure 142.
Methylsulfür 140.
Methyluramin 420.
Methylwasserstoff 217.
Methysticin 1219.
Metoluidin 746.
Middletonit 1046.
Milch 1271.
Milchsäure 336.
Milchzucker 558.
Molecül 3.
Monomethylphosphorsäure 152.
Moosstärke 590.
Morindin 633.
Morindon 633.
Moringasäure 461.
Moringerbsäure 653.
Morinsäure 654.
Morphin 1152.
Murexan 412.
Murexid 413.
Muscatnussöl 1028.
Muskeln 1264.
Mycose 556.
Myricylalkohol 127.
Myristinsäure 249.
Myristinsäureanhydrid 255.
Myristinsäure-Aethyläther 263.
Myriston 303.
Myronsäure 447. 631.
Myrosin 447. 1256.
Myroxocarpin 967.
Myrrhe 1040.
Myrrhenöl 1026.

Napellin 1196.
Naphtalide 1068.
Naphtalidin 1063.
Naphtalin 1049.
Naphtalocyansäure 1063.
Naphtalosulfocyansäure 1063.
Naphtase 1058.
Naphthionsäure 1070.
Naphtulmin 1065.
Naphtylamin 1063.
Naphtylendiamin 1071.
Naphtylharnstoff 1068.
Narcein 1167.
Narcogenin 1162.
Narcotin 1160.
Narthecin 1107.
Nartheciumsäure 1106.
Natrium-Aethyl 216.
Nelkensäure 1086.
Neroliöl 1027.
Nerven 1264.
Nicotianin 1137.
Nicotin 1134.
Ninaphtalidin 1067.
Ninaphtylamin 1067.
Nitranilin 739.
Nitrilbasen 92. 181. 751.
Nitrile 74. 383. 724.
Nitrirung 96.

Nitrite 169.
Nitrobenzoesäure 815.
Nitrobenzol 785.
Nitrobittermandelöl 849.
Nitrochloroform 162.
Nitrocholsäure 1115.
Nitrococcussäure 1123.
Nitroferridcyanwasserstoffsäure 381.
Nitrofrangulinsäure 1212.
Nitropetroldiamin 803.
Nitrophenaminsäure 708.
Nitrophtalin 1075.
Nitrophtalinsäure 1076.
Nitropropionsäure 242.
Nitroprussidsäure 381.
Nitrosalicylsäure 905.
Nitrosonaphtalin 1066.
Nitroweinsäure 505.
Nitrozimmtsäure 960.
Nonylen 330.
Nucin 1219.

Ocoteaöl 1022.
Oel von Matricaria Parthenium 1029.
Oel von Peucedanum Oreoselinum 1022.
Oel von Pulegium micranthum 991.
Oelbildendes Gas 328.
Oelsäure 459.
Oenanthaceton 302.
Oenanthäther 263.
Oenanthol 284.
Oenantholschweflige Säure 285.
Oenanthylalkohol 126.
Oenanthylamid 272.
Oenanthylen 330.
Oenanthylsäure 247.
Oenanthylsäureanhydrid 255.
Oenanthylsäure - Aethyläther 263.
Oleophosphorsäure 1265.
Olibanum 1042.
Olibanumöl 1028.
Olivenbaumgummi 1042.
Olivil 1219.
Olivirutin 1219.
Ononetin 623.
Ononin 622.
Onospin 622.
Opianin 1168.
Opiansäure 1165.
Opianyl 1163.
Opium 1149.
Opoponax 1041.
Orcein 662.
Orcin 661.
Oroselon 691.
Oroselonalkohol 691.
Orseille 663.
Orsellinsäure 664.
Osmitesöl 988.
Otobit 1219.
Oxalantin 414.
Oxalsäure 425.
Oxalsäureäther 435.
Oxaluramid 415.
Oxalursäure 414.
Oxamid 438.
Oxaminsäure 439.
Oxatolylsäure 819.
Oxyacanthin 1192.
Oxybenzoesäure 884.
Oxycuminsäure 885.
Oxyde der schweren Metalle, Einwirkung derselben 97.
Oxyphensäure 651.
Oxypikrinsäure 652.
Oxypinotannsäure 659.
Oxythymoil 691.
Ozokerit 1045.

Palmitinsäure 249.
Palmitinsäure-Aethyläther 263.
Palmitinsäure - Amyläther 265.
Palmitylaldehyd 287.
Panacon 1220.
Panaquilon 1220.
Pancreatischer Saft 1273.
Papaverin 1158.
Parabansäure 414.
Parabenzol 791.
Parabromalid 116. 282.
Paraceton 295.
Parachloralid 116. 282.
Paraffin 331. 1086.
Paraglycocholsäure 1112.
Paralbumin 1242.
Paraldehyd 278.
Paramenispermin 1199.
Paramid 1095.
Paramorphin 1157.
Paranaphtalin 1076.
Parapectin 597.
Parapectinsäure 598.
Parasalicyl 931.
Parasorbinsäure 1097.
Parellsäure 665.
Paridin 636. 1220.
Parystyphnin 636.
Parvolin 774.
Pectase 597.
Pectin 597.
Pectinsäure 598.
Pectosinsäure 597.
Pelargonsäure 247.
Pelargonsäureanhydrid 255.
Pelargonsäure - Aethyläther 263.
Pelargylchlorür 268.
Pelosin 1196.
Perchloraceton 297.
Perchloräther 136.
Perchloroxynaphtalinsäure 1072.
Perchlormethylchlorür 162.
Persulfocyan 400.
Persulfocyansäure 399.
Perubalsam 967.
Petersilienöl 1022.
Peucedanin 693.
Pfeffermünzcampher 1001.
Pfefferöl 1022.
Pflanzenalbumin 1255.
Pflanzencasein 1256.

Pflanzenfibrin 1258.
Pflanzenleim 1259.
Pflanzenschleim 585.
Pflaster 485.
Phaseomannit 574.
Phenamylol 717.
Phenetol 716.
Phenol 699.
Phenoxacetsäure 885.
Phenyläther 713.
Phenylalkohol 699.
Phenylchlorür 720.
Phenylcyanür 724.
Phenyljodür 720.
Phenylschwefelsäure 717.
Phillygenin 606.
Phillyrin 605.
Phloretin 609.
Phloretinsäure 918.
Phloridzein 608.
Phloridzin 608.
Phloroglucin 610.
Phloroglucin-Phloretinsäure 921.
Phlorol 722.
Phlorylalkohol 722.
Phoron 298. 997.
Phosgengas 351.
Phosphorbasen 186.
Phosphorbromide, Einwirkung derselben 100.
Phosphorchloride, Einwirkung derselben 99.
Phosphorigsäureäther 154.
Phosphorigsäure-Aethyläther 154.
Phosphorigsäure-Amyläther 155.
Phosphorjodide, Einwirkung derselben 100.
Phosphorsäureäther 152.
Phosphorsäure-Aethyläther 153.
Phosphorsäureanhydrid, Einwirkung desselben 99.
Photogen 1086.
Phtalidin 1075.
Phtalsäure 933.
Phycinsäure 1107.
Phycit 577.
Phylloretin 1046.
Physalin 1220.
Physetölsäure 459.
Physodin 1220.
Picamar 1084.
Picolin 774.
Picrolichenin 673.
Picroerythrin 667.
Picrotoxin 1220.
Pikramid 720.
Pikraminsäure 708.
Pikranissäure 715.
Pikril 864.
Pikrinsäure 707.
Pikrinsalpetersäure 707.
Pikrocyaminsäure 711.
Pikrylchlorür 720.
Pimarsäure 1032.
Pimelinsäure 431.
Pininsäure 1032.
Pinipikrin 627.
Pinit 576.
Pinitannsäure 659.
Piperidin 1141.
Piperin 1140.
Piperinsäure 1143.
Pipitzahoinsäure 1107.
Platincyanwasserstoffsäure 382.
Plumbagin 1221.
Poleyöl 991.
Polyammoniake 754.
Pomeranzenöl 1021.
Populin 604.
Porschöl 1029.
Porphyroxin 1168.
Porphyrsäure 1100.
Prophetinharz 637.
Propion 300.
Propionamid 272.
Propionitril 385.
Propionsäure 241.
Propionsäureanhydrid 255.
Propionsäure-Aethyläther 262.
Propionsäure-Amyläther 264.
Propylal 283.
Propylaldehyde 283.
Propylalkohol 124.
Propylbromür 166.
Propylchlorür 164.
Propylen 329.
Propylenbromür 323.
Propylenchlorür 323.
Propylenjodür 323.
Propylglycolalkohol 311.
Propylwasserstoff 219.
Proteinstoffe 1223.
Pseudochinin 1181.
Pseudomorphin 1168.
Purpurin 1074.
Purpursäure 412.
Pyren 1077.
Pyridin 773.
Pyridinbasen 772.
Pyrocatechin 651.
Pyrodextrin 579.
Pyrogallussäure 647.
Pyroguajacin 1083.
Pyrolivilsäure 1088. 1219.
Pyromeconsäure 523.
Pyromellithsäure 1096.
Pyrophosphorsäure-Aethyläther 153.
Pyroschleimsäure 529.
Pyroxanthin 1078.
Pyroxanthogen 1078.
Pyroxylin 593.
Pyrrol 533.
Pyrrolroth 534.

Quadrichloraceton 297.
Quassiin 1221.
Quecksilberäthyl 203.
Quecksilberbasen 203.
Quecksilbermethyl 203.
Quercetin 612.
Quercetinsäure 613.
Quercit 575.
Quercitrin 611.

Quercitrinzucker 565.
Quintichloraceton 297.

Radicale 8.
Radicale, Basicität derselben 11.
Reihen, homologe 22.
Resinol 1034.
Resinon 1034.
Rhamnetin 614.
Rhamnin 613.
Rhamnoxanthin 1212.
Rhodanwasserstoffsäure 398.
Rhodeoretin 624.
Rhodizonsäure 347.
Rhodotannsäure 659.
Ricinusöl 483.
Ricinusölsäure 464.
Roccellsäure 433.
Rohrzucker 550.
Rohrzucker, modificirter 555.
Rosenöl 1027.
Rosmarinöl 1027.
Rottlerin 1221.
Rubeanwasserstoffsäure 373.
Ruberythrinsäure 632.
Rubian 632.
Rubinsäure 656.
Rufigallussäure 649.
Rufimorinsäure 654.
Rufin 608.

Sabinaöl 1022.
Saccharamid 527.
Sadebaumöl 1022.
Säuren 78.
Säuren, fette 226.
Saflorgelb 1208.
Sagapenum 1042.
Salhydramid 929.
Salicin 602.
Salicylaldehyd 925.
Salicylaminsäure 916.
Salicylchlorür 914.
Salicylid 914.
Salicylige Säure 925.
Salicylimid 918. 929.
Salicylsäure 901.
Salicylsäureanhydrid 913.
Salicylsäureäther 908.
Salicylschweflige Säure 928.
Salicylursäure 924.
Saligenin 931.
Saliretin 932.
Salpetersäure, Einwirkung derselben 95.
Salpetersäure-Aethyläther 145.
Salpetersäure-Amyläther 145.
Salpetersäure-Butyläther 145.
Salpetersäure-Methyläther 145.
Salpetrige Säure, Einwirkung derselben 96.
Salpetrigsäureäther 169.
Salpetrigsäure-Aethyläther 169.
Salpetrigsäure-Amyläther 170.
Salpetrigsäure-Methyläther 169.
Salveiöl 1027.
Salylsäure 809.
Samaderin 1221.
Sandarach 1039.
Sanguinarin 1197.
Santalsäure 1100.
Santonin 1101.
Santoninsäure 1101.
Saponin 618.
Sarkin 417.
Sarkosin 420.
Sassafrasöl 1026.
Sauerstoff, Einwirkung desselben 93.
Scheererit 1044.
Schellack 1040.
Schiessbaumwolle 593.
Schleim 1252.
Schleimsäure 527.
Schwefel, quantitative Bestimmung desselben 44.
Schwefelalkohole 137.
Schwefelallyl 446.
Schwefelbenzen 847.
Schwefelchloride, Einwirkung derselben 101.
Schwefelcyanbenzoyl 864.
Schwefelkohlenstoff 363.
Schwefelnitrobenzen 850.
Schwefelphosphor, Einwirkung desselben 99.
Schwefelsäure, Einwirkung derselben 97.
Schwefelsäure-Aethyläther 146.
Schwefelsäure-Methyläther 145.
Schweflige Säure, Einwirkung derselben 102.
Schwefligsäure-Aethyläther 148.
Schwefligsäure-Amyläther 149.
Schwefligsäure-Amyl-Aethyläther 149.
Schwefligsäure-Methyläther 148.
Schwefligsäure-Methyl-Aethyläther 149.
Schwefelwasserstoff, Einwirkung desselben 103.
Schweisssäure 1124.
Scillidin 1222.
Scleretinit 1046.
Scoparin 1222.
Scyllit 575.
Sebacylsäure 432.
Sebamid 440.
Sebaminsäure 440.
Seifen 484.
Selenäthyl 142.
Selenmercaptan 142.
Selenmethyl 142.
Selenverbindungen der Alkohole 141.
Seminaphtalidin 1071.
Segenin 618.

Senföl 447.
Sepeerin 1193.
Sesquistannäthyl 210.
Siedepunkt 52.
Sinapin 1144.
Sinapinsäure 1145.
Sinapolin 449.
Sinkalin 1145.
Sinnamin 449.
Smilacin 1222.
Solanidin 630.
Solanin 628.
Sorbin 565.
Sorbinsäure 565. 1097.
Spartein 1140.
Specifisches Gewicht 57.
Specifisches Volumen 67.
Speichel 1272.
Spiköl 1022.
Spilanthin 1222.
Spiraeaöl 1028.
Spirein 1222.
Spirige Säure 925.
Spirsäure 901.
Spongin 1252.
Stärke 585.
Stearinsäure 250.
Stearinsäure - Aethyläther 263.
Stearinsäure - Amyläther 265.
Steinöl 225.
Stethal 126.
Stibäthyl 198.
Stibamyl 200.
Stibmethyl 198.
Stickstoff, quantitative Bestimmung desselben 35.
Stickstoffbasen 173.
Stilben 862.
Stilbesinsäure 852.
Stilbinige Säure 852.
Storax 967.
Strychnin 1182.
Styphninsäure 652.
Styracin 959.
Styrol 952.
Styron 955.
Styrylalkohol 955.
Substitution 18.
Succinamid 439.
Succinimid 440.
Succinylchlorür 430.
Sucre interverti 555.
Sulfaldehyd 279.
Sulfanisolid 716.
Sulfanisolsäure 716.
Sulfanissäure 942.
Sulfindigsäure 974.
Sulfobenzamid 838.
Sulfobenzaminsäure 839.
Sulfobenzid 796.
Sulfobenzoesäure 816.
Sulfobenzol 847.
Sulfobenzolsäure 798.
Sulfobenzoylchlorür 835.
Sulfocamphylsäure 997.
Sulfocarbaminsäure 365.
Sulfocumolsäure 802.
Sulfocyanelayl 313.
Sulfocyansäure 398.
Sulfocymolsäure 803.
Sulfoessigsäure 240.
Sulfomellonsäure 405.
Sulfonaphtalid 1059.
Sulfonaphtalin 1059.
Sulfonaphtalinsäure 1060.
Sulfophönicinsäure 975.
Sulfopiansäure 1166.
Sulfopropionsäure 243.
Sulfopurpursäure 975.
Sulfosalicylsäure 907.
Sulfosinapinsäure 448.
Sulfotoluolsäure 802.
Sulfoxylolsäure 802.
Sulfozimmtsäure 961.
Sumpfgas 217.
Sycocerylalkohol 779.
Sylvinsäure 1033.
Synaptas 1255.
Syntonin 1249.
Syringin 1217.

Tannin 638.
Tannigenamsäure 646.
Tannomelansäure 649.
Tannoxylsäure 646.
Taraxacin 1222.
Tartramid 505.
Tartronsäure 505.
Taurin 315.
Taurochenocholsäure 1114.
Taurocholsäure 1112.
Taurylsäure 720.
Tekoretin 1046.
Telluräthyl 144.
Tellurmethyl 143.
Tellurverbindungen der Alkohole 143.
Tereben 1009.
Terebentilsäure 1019.
Terebilen 1011.
Terebilsäure 1016.
Terebinsäure 1016.
Terephtalsäure 936.
Teropiammon 1166.
Terpentin 1031.
Terpentincampher 1011.
Terpentinöl 1005.
Terpentinoxydhydrat 1011.
Terpin 1011.
Terpinol 1012.
Tetraäthylammonium 184.
Tetraamylammonium 184.
Tetramethylammonium 184.
Tetramethylammoniumpentajodid 185.
Thebain 1157.
Theer 1085.
Thein 421.
Theobromin 423.
Thiacetsäure 241.
Thiacetsäureanhydrid 254.
Thialdin 290.
Thialöl 241.
Thianisoinsäure 949.
Thiobenzaldin 862.
Thiobenzamid 838.
Thiobenzoesäure 817.
Thiobutyrylsäure 244.

Thiochronsäure 682.
Thioformylsäure 233.
Thiofurfol 531.
Thionaphtamsäure 1071.
Thionessal 863.
Thionursäure 413.
Thiosinnamin 448.
Thiotoluolsäure 793.
Thujetin 615.
Thujetinsäure 615.
Thujigenin 615.
Thujin 614.
Thymeid 691.
Thymen 1022.
Thymoïl 690.
Thymoilol 691.
Thymol 722.
Thymotinsäure 921.
Thymylalkohol 722.
Tolalanin 883.
Tolen 967.
Toluaminsäure 883.
Tolubalsam 967.
Toluidin 745.
Tolunitril 726.
Toluol 791.
Tolursäure 894.
Toluylamid 841.
Toluylchlorür 836.
Toluylsäure 818.
Toluylsäure-Phenyläther 832.
Toluyl-Salicylsäure 913.
Tragantgummi 584.
Traubensäure 501.
Traubenzucker 560.
Trehalose 556.
Triäthylamin 182.
Triäthylarsin 195.
Triäthylbismuthin 201.
Triäthylphenylammonium 754.
Triäthylphosphin 187.
Triäthylstibin 198.
Triäthyltoluylammonium 754.
Triamylamin 182.
Triamylstibin 200.
Tribenzolamin 853.
Tribenzylamin 778.
Tribromaldehyd 282.
Tribromhydrin 323.
Tricapronylamin 285.
Tricetylamin 182.
Trichloracetamid 272.
Trichloraceton 296.
Trichloracetylchlorür 267.
Trichloraldehyd 281.
Trichloressigsäure 239.
Trigensäure 363.
Trimethylamin 181.
Trimethylarsin 190.
Trimethylphosphin 187.
Trimethylstibin 198.
Trinitracetonitril 391.
Trinitromethylammonium 391.
Trisuccinamid 440.
Tulucunin 1222.
Tunicin 596.
Typen 8.
Typen, mechanische 18.
Tyrosin 1231.

Ulminstoffe 599.
Umbelliferon 653. 1041.
Uramil 412.
Urethan 353.
Urethylan 353.
Uroxansäure 409.
Urson 1223.
Usninsäure 669.

Vaccinsäure 247.
Valeracetonitril 386.
Valeral 284.
Valeraldehyd 283.
Valeraldehydammoniak 291.
Valeraldin 292.
Valeramid 272.
Valeriansäure 245.
Valeriansäureanhydrid 255.
Valeriansäure-Aethyläther 263.
Valeriansäure-Amyläther 264.
Valeriansäure-Methyläther 260.
Valeron 302.
Valeronitril 386.
Valerylchlorür 268.
Valeryljodür 268.
Vanillin 969.
Veratrin 1190.
Veratrol 951.
Veratrumsäure 951.
Verbindungen, Constitution derselben 13.
Verbindungen, gepaarte 18.
Verbindungen, organische, Charakteristik derselben 69.
Verwandtschaftseinheit 5.
Verwandtschaftsgrösse 5.
Verwesung 107.
Vinylanilin 756.
Vinylbromür 454.
Vinylchlorür 453.
Vinyljodür 454.
Viridinsäure 658.
Vitellin 1240.
Vulpinsäure 671.

Wachholderbeeröl 1023.
Wachs 482. 484.
Wärme 49.
Wallrath 481.
Wasser, Einwirkung desselben 105.
Wasserstoff, quantitative Bestimmung desselben 25.
Weingeist 116.
Weinsäure 495.
Wermuthöl 991.
Wismuthbasen 201.
Wurmsamenöl 1026.

Xanthanwasserstoffsäure 399.
Xanthinoxyd 418.

Xanthin 418. 632.
Xanthogensäure 366.
Xanthopikrin 1223.
Xanthoproteinsäure 1230.
Xanthoxylen 1223.
Xanthoxylin 1223.
Xylidin 746.
Xylitnaphta 298.
Xylitöl 299.
Xyloidin 589.
Xylol 793.
Xyloretin 1046.
Xylostein 1223.

Zähne 1263.
Zimmtaldehyd 964.
Zimmtalkohol 955.
Zimmtsäure 957.
Zimmtsäureanhydrid 661.
Zinkäthyl 214.
Zinkamyl 215.
Zinkmethyl 213.
Zinkverbindungen 211.
Zinnäthylid 209.
Zinnäthylür 208.
Zinnamyl 210.
Zinnbasen 206.
Zinnmethylür 208.
Zuckerarten 534.
Zuckerarten, Verhalten gegen polarisirtes Licht 536.
Zuckerarten, Verhalten in höherer Temperatur 539.
Zuckerarten, Verhalten gegen Hefe 541.
Zuckerarten, Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure 543.
Zuckerarten, Verhalten gegen Salpetersäure 544.
Zuckerarten, Verhalten gegen Alkalien und alkalische Erden 545.
Zuckerarten, Verhalten gegen alkalische Kupferlösung 545.
Zuckerarten, Verbindungen mit Säuren 546.
Zuckerarten, Erkennung und quantitative Bestimmung 547.
Zuckersäure 525.
Zweibasische Säuren 897.

Druck von M. Bruhn in Braunschweig.

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Limpricht, Heinrich,

Lehrbuch der Organischen Chemie

Bd.: 3

Braunschweig 1860 - 1862

Chem. 211 qc-3
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073306-6